

Röntgenelement*

Von BERNHARD HESS

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. August 1959)

Die Entwicklung der Strahlungsmeßmethoden für energiereiche Quantenstrahlung hängt eng zusammen mit der Definition der Bestrahlungsdoseinheit „Röntgen“: „Ein Röntgen sei eine solche Menge einer Röntgen- oder Gammastrahlung, daß die damit verbundene Korpuskularemission je 0,001293 g Luft Ionen in Luft erzeugt, die eine elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge beiderlei Vorzeichens tragen“.

Die Forderung nach Härteunabhängigkeit führte in der praktischen Dosimetrie zunächst zu Luftionisationskammern mit „Luftwandematerial“. Zur Messung kleiner Dosisleistungen in Strahlenbündeln mit kleinem Querschnitt mußten aber neue empfindlichere Methoden entwickelt werden. Man versuchte entweder aus der zu messenden Strahlung mehr Leistung für den Meßvorgang abzuzweigen wie bei der Hochdruckkammer, der Methyljodidkammer und der Folienkammer, oder man verwendete, wie es jetzt mehr und mehr geschieht, Methoden, bei denen die absorbierte Strahlenenergie bequem vermehrt werden kann wie beim Geigerzähler und beim Szintillationszähler. Abgesehen von der Lufthochdruckkammer sind diese Methoden härteabhängig; die Härteunabhängigkeit muß durch zusätzliche Maßnahmen erreicht werden. Heute kommt mehr und mehr die Energiedosis als „die absorbierte Dosis irgendeiner ionisierenden Strahlung ... die an Materie durch ionisierende Teilchen pro Masseneinheit des bestrahlten Stoffes an der interessierenden Stelle abgegeben wird“ mit der Einheit $\text{rad} = 100 \text{ erg/g}$ bzw. die Energiedosisleistungseinheit rad sec^{-1} zur Anwendung. Die absorbierte Leistung kann bestimmt werden entweder aus der Ionendosisleistung, die mit einer Luftspaltkammer im Innern des absorbierenden Materials gemessen wird, wobei jedoch die effektive Atomnummer des Absorbers bekannt sein muß, oder als Differenz der Strahlungsleistung vor und hinter dem absorbierenden Medium.

Voraussetzung für die Strahlungsleistungs- oder Strahlungsenergiemessung eines unbekannten Spektrums ist eine völlige bzw. für geringere Meßgenauigkeit eine weitgehende Absorption der Strahlenenergie in der Meßzelle. Diese Voraussetzung kann z. B. erfüllt sein bei der Methyljodidkammer, bei Verwendung eines großen Natriumjodidkristalls für den Szintillationszähler oder bei der Bestimmung der Strahlenenergie aus der Temperaturerhöhung eines entsprechenden Absorbers.

Auch bei dem im folgenden zu beschreibenden Strahlenmeßverfahren¹ ohne Fremdenergiezufuhr läßt sich völlige Strahlenabsorption relativ leicht erreichen.

Absorbierte Strahlenenergie ist, bevor sie als Wärmeenergie in Erscheinung tritt, als kinetische Energie

von Elektronen im Absorber vorhanden. Die Methode versucht, einen möglichst großen Teil dieser kinetischen Energie der Photo- und Comptonelektronen noch vor ihrer Verteilung auf die Atome in potentielle elektrische Energie zu verwandeln, wodurch ein Maximum an Strahlungsleistung in mechanische Leistung übergeführt werden kann. Da die Flächenleistung, also die bei Erzeugung einer Ionendosisleistung von $1 \text{ r} \times \text{sec}^{-1}$ auffallende Strahlenleistung, ungefähr $3 \times 10^{-4} \text{ W}$ (für eine 100-kV-Strahlung) beträgt, besteht Aussicht, auf diesem Wege aus der Strahlungsleistung so viel mechanische Leistung zu gewinnen, daß ein übliches Meßgerät ohne Fremdenergie betrieben werden kann.

Man macht zu diesem Zweck das Verhältnis Oberfläche zu Volumen des die Strahlung absorbierenden Materials sehr groß, so daß die Elektronen aus der Oberfläche austreten, bevor sie viel Energie an die Atome abgeben haben. Auf elektrisch von diesen getrennten Gegenflächen aus Stoffen mit kleinem äußerem Photoeffekt werden die Elektronen aufgefangen. Bei Bestrahlung fließt also ein resultierender Elektronenstrom von dem Stoff mit großem zu dem mit kleinem Photoeffekt.

Zu Beginn der Bestrahlung treffen die Elektronen mit der gleichen Energie, mit der sie die Absorberfolie *a* (Abb. 1) verlassen haben, auf die Auffangflächen *b* und wandeln dort ihre Energie in Wärmeenergie. Wegen des unterschiedlichen äußeren Photoeffekts baut sich zwischen den beiden Folien eine Spannungsdifferenz (V_A) auf und die Elektronen, die jetzt auf die Auffangfolie gelangen, erhöhen die potentielle Energie des Plattenkondensators jeweils um $e \times V_A$. Mit zunehmender Aufladung des Kondensators nimmt die Ausbeute, d. h. die Umwandlung von Strahlenenergie in elektrische Energie, zu. Würden alle Elektronen mit gleicher Geschwindigkeit normal zu den Folien austreten, so wäre maximale Ausbeute erreicht, wenn $e \times V_A$ gleich der Elektronenenergie wird. Da aber die Elektronen die Oberfläche des absorbierenden Materials in verschiedenen Richtungen verlassen und deshalb je nach Form und Anordnung der Elektroden nur mehr oder weniger große Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der elektrischen Feldlinien vorhanden sind, erreicht ein Teil der Elektronen bei dem oben genannten Potential nicht mehr die Auffangelektrode und trägt nicht zur elektrischen Nutzleistung bei. Schließlich bewegen sich die Elektronen auch nicht mit einheitlicher Geschwindigkeit, sondern mit einer Geschwindigkeitsverteilung zwischen den Grenzen Null und $u = \sqrt{2 \text{ } h\nu / m_e}$. So nimmt einerseits mit Zunahme von V_A für die Elektronen, die den Auffänger erreichen, die Umformung von kinetischer Elektronenenergie in

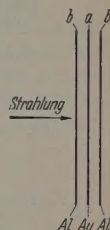


Abb. 1

* Herrn Prof. Dr. WALTHER GERLACH zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ D.B.P. Nr. 940847 von 1941.

Z. f. angew. Physik. Bd. 11

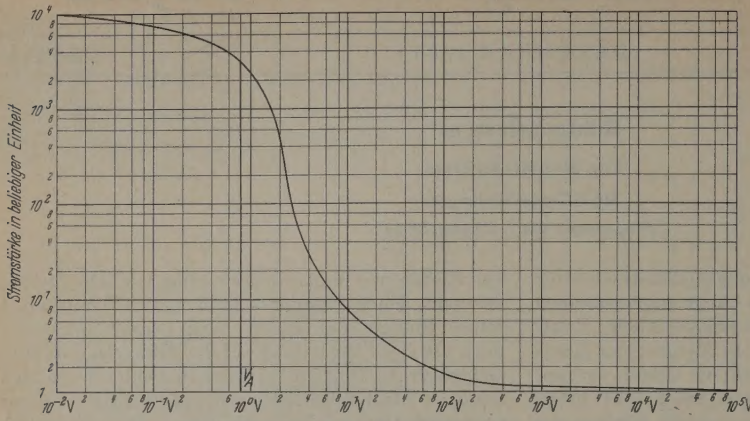


Abb. 2. Photoelektronenstrom in Abhängigkeit von der Gegenspannung

elektrische Energie zu, andererseits nimmt aber auch die Zahl der Elektronen zu, die den Auffänger nicht erreichen, deren Energie also für die Nutzenergie verloren geht.

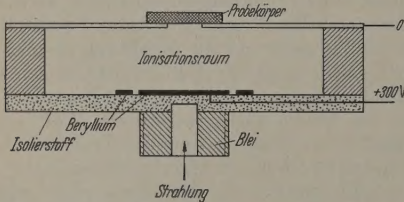


Abb. 3. Ionisationskammer zur Untersuchung der Ionisation über Oberflächen

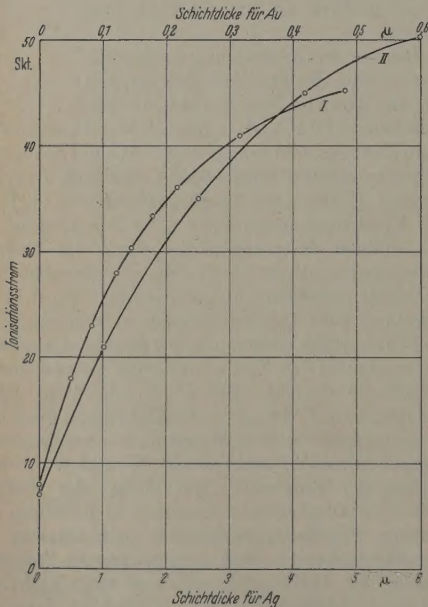


Abb. 4. Die Ionisation in Abhängigkeit von der Schichtdicke. I Silber auf Glas (190 kV); II Gold auf Aluminium (160 kV)

Wäre die Abnahme des Photoelektronenstroms (I) mit der Bremsspannung (V_A) parabolförmig, so wäre die photoelektrische Nutzleistung für jedes V_A gleich. Bei einer anderen Abhängigkeit $I(V_A)$ gibt es zwischen

den Elektroden eine (eventuell auch mehrere) Arbeitsspannungen V_A mit größter Nutzleistung. Für eine Abhängigkeit I von V_A nach Abb. 2 ergibt die graphische Integration eine günstigste Arbeitsspannung von 0,8 V. Durch Änderung des Spektrums der Komponenten der Elektronengeschwindigkeiten in Feldrichtung kann die Nutzleistung vergrößert werden. Maximale Nutzleistung aus der Elektronenenergie wäre zu gewinnen, wenn alle Elektronen gleiche Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der Feldlinien hätten. Durch Änderung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung in Richtung auf einheitlichere Geschwindigkeit wird also die Arbeitsspannung verkleinert und die Nutzleistung vergrößert, ferner wird dadurch die Härteabhängigkeit vermindert und schließlich werden wegen der kleineren Arbeitsspannung die Isolationsverluste verkleinert, was besonders bei den später behandelten einfachen Meßzellen, bei welchen die Isolation der photoelektrisch verschiedenen Elektroden voneinander nicht durch eine Vakuumstrecke, sondern durch eine dünne Isolierschicht erfolgt, von Bedeutung ist.

Es ist also vorteilhaft, das Element so aufzubauen, daß die mittlere Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Feldlinien bei kleinen Werten liegt. Das ist möglich, da die Geschwindigkeitsverteilung beeinflußt werden kann. Sie hängt ab von der Dicke der Absorber und der Form ihrer Oberflächen, von der Zusammensetzung der absorbierenden Materialien, von eventuell vorhandenen Fremdschichten auf den Oberflächen und von der Reihenfolge der verschiedenen absorbierenden Stoffe bezüglich der Strahlrichtung.

Mit zunehmender Schichtdicke steigt der Anteil der langsamen Elektronen. Diese Art der Verschiebung des Elektronenspektrums zu kleineren Geschwindigkeiten ist jedoch mit Verlust für die Umformung von Strahlenenergie in Elektronenenergie verbunden.

Für dünne Schichten (bis etwa $0,4 \mu$ für Gold und $1,5 \mu$ für Silber) ist diese Einbuße aber gering. Bestrahlt man z.B. eine dünne Schicht von Silber (auf Glas) oder Gold (auf Aluminium) und mißt die Ionisation in der die bestrahlte Schicht umgebenden Luft (Abb. 3), so erhält man die in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Schichtdicke angegebenen Werte. Bei der erlaubten Vernachlässigung der konstanten Ionisation durch die primäre Wellenstrahlung und der mit der Schichtdicke zunehmenden Ionisation durch die Sekundärstrahlung aus dem bestrahlten Körper zeigt die Abbildung, daß die Ionisation und damit die Gesamtenergie der Elektronen bis etwa $0,4 \mu$ Gold und $1,5 \mu$ Silber fast proportional mit der Schichtstärke zunimmt, was besagt, daß bis zu diesen Schichtstärken der Nutzeffekt bei der Umsetzung von Strahlenleistung in Nutzleistung sich nicht stark ändert, obgleich sich das Elektronenspektrum zu kleineren Geschwindigkeiten verschiebt.

Ebenso unterscheidet sich das Geschwindigkeitspektrum der von einer absorbierten Strahlenenergie

n einer Anzahl Bleifolien erzeugten Elektronen von einem Spektrum gleichgroßer Elektronenenergie, das dieselbe Strahlung in Material mit kleinerem Z , jedoch einer entsprechend größeren Anzahl von Folien erzeugt hat, was aus der verschiedenen Abhängigkeit der Elektronen- und Strahlenabsorption von Z folgt.

Schließlich wird durch Verbinden von Elementen, z.B. Legieren von Metallen, das Elektronenspektrum geändert, denn der Röntgenphotoeffekt z.B. eines Zweistoffsystems ist nicht gleich der Summe der Photoeffekte der Komponenten. In Abb. 5 sind entsprechend Abb. 4 die Ionisationswerte der Luft über 42 Proben einer Kupfer-Silber-Legierungsreihe (Strahlung: 34 kV Gleichspannung, Co-Anode, Filter: 1 Al, 0,02 Ag, 0,005 Mn) durch einen Polygonzug verbunden. Die Photoelektronenenergien der Legierungen sind kleiner als die Energien, die der Summe der Komponenten entsprechen würden (Gerade).

Endlich kann eine Aufspaltung der Energie der primär erzeugten Photo- und Comptonelektronen erreicht werden durch Verstärkung der stets vorhandenen Vervielfachung der primär gebildeten Photoelektronen.

Es liegt nahe anzunehmen, daß Material, das sich zur Vervielfachung von Elektronenströmen eignet, auch große Photoelektronenströme liefern wird, da ein Unterschied nur in der Richtung der Primärelektronen zur Oberfläche besteht. Bei ersten Versuchen mit Magnesiumaufdampfschichten auf Silber wurde im Vakuum nach dem Formieren nicht entsprechend der Oberflächenschicht aus Magnesium und Sauerstoff mit niederen Ordnungszahlen ein kleinerer, sondern ein 4,8mal größerer Elektronenstrom als bei Silber gemessen. Verwendet wurde dabei die Röntgenstrahlung eines Halbwellenapparates mit Molybdänanode, 40 kV und 2 mm Al-Filter.

Die Beispiele zeigen, wie es möglich ist, mit einer absorbierten Strahlenenergie Elektronen verschiedener Geschwindigkeitsverteilung, insbesondere auch große Elektronenströme zu erzeugen.

Da aber, wie die obigen Ausführungen über das photoelektrisch günstigste Meßpotential zeigten, der Nutzeffekt η = elektrische Leistung/Strahlungsleistung härteabhängig ist, muß auch beim Röntgenelement Härteunabhängigkeit der Strahlungsleistungsmessung durch speziellen Aufbau des Elements erreicht werden. Bei der großen Zahl der einzelnen Elemente, aus denen eine Meßzelle aufgebaut ist, bestehen für das Strahlenelement verschiedene Möglichkeiten, Härteunabhängigkeit durch Kombination von Elementen verschiedener Selektivität zu erreichen. Bei dem aus Folien aufgebauten Strahlenselement z.B. kann zur Erreichung dieses Zieles die Foliendicke, das Foliematerial, die Reihenfolge unterschiedlicher Folien in Strahlrichtung eventuell auch mit verschiedenen großen Aussparungen entsprechend variiert werden oder es können verschiedene Oberflächenschichten kombiniert oder unter Verzicht auf einen Teil der Strahlenleistung passende Vorfilter angebracht werden.

Soll nicht die Strahlenleistung, sondern die aufgestrahlte Energie bestimmt werden, so dient die bei der Bestrahlung kontinuierlich zunehmende Spannung am Element als Meßgröße. Wegen der Härteabhängigkeit des Nutzeffektes bei der Umformung von Strahlungsleistung in elektrische Leistung ist

es vorteilhaft, die Energiedosis aus der Aufladung einer großen Kapazität, die bei der Bestrahlung parallel zu den Elektroden des Elements liegt, zu bestimmen.

Es folgen einige einfache Bauformen von Röntgenelementen. Zur völligen Strahlenabsorption müssen mehrere der beschriebenen Meßzellen in Strahlrichtung angebracht und in Parallel- oder evtl. Hintereinanderschaltung miteinander verbunden werden.

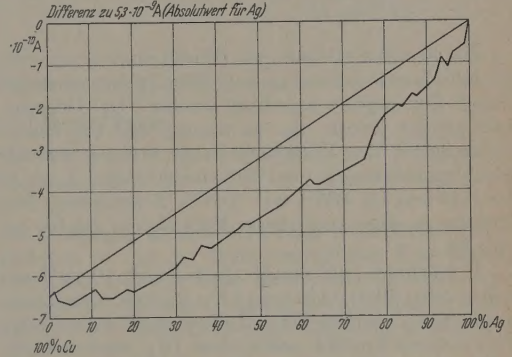


Abb. 5. Ionisation in Abhängigkeit von der Konzentration. Kupfer-Silber-Legierungsreihe. Strahlung: 34 kV Gleichspannung; Co-Anode; Filter: 1 Al, 0,02 Ag, 0,005 Mn

Auch eine maximale Umsetzung von Strahlungsleistung in Nutzleistung wird mit den obigen einfachen Anordnungen nicht erreicht. So wurde zur gegenseitigen Isolierung der Elektroden aus den photoelektrisch verschiedenen Materialien nicht Vakuum,

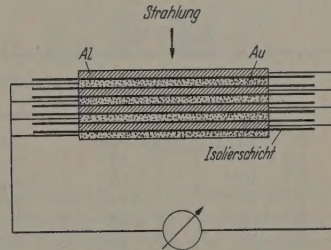


Abb. 6. Röntgenelement aus Gold- und Aluminiumfolien

sondern eine dünne Schicht aus Isoliermaterial benutzt. Die Nutzleistung wird durch die Isolierhaut wegen des Geschwindigkeitsverlustes der Elektronen in derselben herabgesetzt. Auch Dicke und Art des absorbierenden Materials sind nicht optimal für die Energieumsetzung ausgewählt. Zusätzliche Maßnahmen zur Verringerung der Härteabhängigkeit wurden nicht getroffen.

1. Bei einer ersten Ausführung (Abb. 6) wurden 17 doppelte Blattgoldfolien und 18 1μ starke Aluminiumbleche abwechselnd aufeinander gelegt und beide Foliensorten jeweils leitend miteinander verbunden. Isoliert ist das Gold von den Aluminiumblechen durch eine dünne Eloxalschicht, deren Isolationswert durch einen dünnen Paraffinanzstrich erhöht wurde. Wirksamer Querschnitt 30 cm^2 , Innenwiderstand des Galvanometers $3800\ \Omega$, des Elements $2\text{ M}\Omega$.

In der Tabelle 1 sind für vier verschiedene Strahlenqualitäten die gemessenen Elektronenströme mitgeteilt.

Tabelle 1

kV (Halb- wellen- apparat)	Gesamtfiter	HWS	$A/r \times \text{sec}^{-1}$	A/Watt
60	1,5 mm Al	1,4 mm Al	$2,0 \times 10^{-9}$	2×10^{-13}
88	2,5 mm Al	2,86 mm Al	$3,3 \times 10^{-9}$	2×10^{-13}
92	0,2 mm Cu + 2,5 mm Al	0,26 mm Cu	$5,0 \times 10^{-9}$	3×10^{-13}
92	0,5 mm Cu + 2,5 mm Al	0,41 mm Cu	$5,7 \times 10^{-9}$	3×10^{-13}

Die Strahlungsleistungen (Watt) mußten aus den Einfallsionendosisleistungen ($r \times \text{sec}^{-1}$) mit einer geringen Genauigkeit berechnet werden. Die Genauigkeit genügt jedoch, um zu zeigen, daß die Härteabhängigkeit des Röntgenelements bezogen auf die Strahlungsleistung in dem Härtebereich von 1,4 mm Al bis 0,41 mm Cu HWS mit $\pm 20\%$ Abweichung vom Mittelwert ohne zusätzliche Maßnahmen relativ gering ist.

2. Element (wirksamer Querschnitt 10 cm^2) aus 6 doppelten Blattgoldfolien, 6 μ starken Aluminiumfolien, 6 μ starken Mylor-Isolationsfolien und einer 10 μ starken Trolitul- sowie einer 10 μ starken Goldfolie am Strahlenaustritt. Strahlung: 61 kV, Filter 1 mm Al, Halbwelle.

Zur Ermittlung der besten Arbeitsspannung wurde der Photostrom mit dem obigen Galvanometer (3800 Ω) unter Vorschaltung verschiedener Widerstände gemessen. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Stromwerte und die errechneten Spannungen V_A sowie die elektrischen Leistungen eingetragen.

Tabelle 2

Vorschalt- widerstand M Ω	Strom A	V_A V	Leistung W
0	$2,7 \times 10^{-8}$	1×10^{-4}	3×10^{-12}
1	$2,7 \times 10^{-8}$	3×10^{-2}	7×10^{-10}
2	$2,7 \times 10^{-8}$	5×10^{-2}	$1,5 \times 10^{-9}$
4	$2,7 \times 10^{-8}$	1×10^{-1}	3×10^{-9}
8	$2,7 \times 10^{-8}$	2×10^{-1}	6×10^{-9}
12	$2,7 \times 10^{-8}$	3×10^{-1}	9×10^{-9}
13	$2,5 \times 10^{-8}$	3×10^{-1}	8×10^{-9}
14	$2,0 \times 10^{-8}$	3×10^{-1}	6×10^{-9}

Der Strom blieb bis zu 12 M Ω Vorschaltwiderstand konstant. Mit 3×10^{-1} V Spannung zwischen den Gold- und Aluminiumfolien wird der maximale Nutzeffekt $\eta = \text{Nutzleistung/auffallende Strahlungsleistung}$ von 10^{-7} erzielt. 0,3 V ist also die beste Arbeitsspannung oder mit anderen Worten 12 M Ω der am besten angepaßte Außenwiderstand. Dieser wird bei Elementen mit isolierenden Lack- oder Oxydhäuten nicht nur durch die Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung der Elektronen nach Durchgang durch die Isolierschicht, sondern auch durch die mit der Spannung steigenden Stromverluste im Element bestimmt.

3. In einfacher Weise kann ein Strahlungselement hergestellt werden aus zwei dünnen Bändern aus Isolierstoff, von denen das eine mit einem schweratomigen und das andere mit einem leichtatomigen Stoff bedampft ist. Die beiden Bänder sind mit Isolierstoff gegen Metallschicht aufeinanderliegend auf ein Kunststoffrohr aufgewickelt.

4. 8000 Windungen eines 0,03 mm starken, mit Lack isolierten Kupferdrahtes (Leonische Drahtwerke Nürnberg) sind locker auf einen Kohlezylinder (Durchmesser 1 cm, Länge 2 cm) aufgewickelt und die Zwischenräume mit Graphit ausgefüllt. Kupfer und Graphit sind die beiden Elektroden des Elements.

Der bei einer Einfallsionendosisleistung von $1 r \times \text{sec}^{-1}$ gemessene Elektronenstrom I , ferner die Spannung am Element V_A , die elektrische Leistung L und der Nutzeffekt $\eta = \text{elektrische Leistung/Strahlungsleistung}$ betragen bei einer 150 kV-Strahlung (HWS 1,02 mm Cu) und dem Außenwiderstand (= Instrumentenwiderstand) von $10^4 \Omega$:

$$I = 3 \times 10^{-9} \text{ A}, \quad V_A = 3 \times 10^{-5} \text{ V}, \\ L = 1,1 \times 10^{-13} \text{ W}, \quad \eta = 10^{-9}$$

und bei optimaler Anpassung, d. h. bei einem Arbeitswiderstand von 47 M Ω :

$$I = 3 \times 10^{-9} \text{ A}, \quad V_A = 9 \times 10^{-2} \text{ V}, \\ L = 1,9 \times 10^{-10} \text{ W}, \quad \eta = 2 \times 10^{-6}.$$

Das Röntgenelement mit 40% Strahlenabsorption im Draht liefert also eine Leistung, die rund 2000mal größer ist als die in dem benutzten Norm-Lichtmarkengalvanometer mit $10^4 \Omega$ Innenwiderstand bei der Messung verbrauchte Leistung. Die Härteabhängigkeit bezogen auf die Einfallsionendosisleistung ($r \times \text{sec}^{-1}$) beträgt in dem Härtebereich HWS 0,53 mm Cu (100 kV) bis 1,06 mm Cu (150 kV) $\pm 6\%$.

5. Gute Umwandlung von Strahlenleistung in elektrische Leistung sowie Richtungsunabhängigkeit sind leicht zu erreichen mit porösen Körpern mit offenen Poren und großer innerer Oberfläche. Ein poröser Tantalblechstreifen (1,4:4:17 mm) mit isolierender Oxydhaut, wie er bei Tantalkondensatoren Verwendung findet, und mit angesäuertem Wasser zum Auffangen der aus dem Tantal austretenden Elektronen ergab bei Bestrahlung mit der Gammastrahlung eines Radiumpräparates von 10 mg in 10 cm Entfernung $1,5 \times 10^{-8}$ A Photostromstärke, was bei dem Innenwiderstand des benutzten Strommessers von 4 k Ω einer Arbeitsleistung von $4,2 \times 10^{-8}$ W und einem Nutzeffekt

$$\eta = \frac{\text{Nutzleistung}}{\text{auffallende Strahlenleistung}} = 10^{-4}$$

entspricht.

6. Mit einem SAF-Tantal-Festkondensator (32 μF , Tantalkörper in einem Schutzrohr aus Messing von 0,25 mm Wandstärke), dessen poröser Tantalkörper von 0,66 cm^2 Querschnitt erst mit einer Ta_2O_5 , dann mit einer MnO_2 - und schließlich einer Graphitschicht überzogen ist, werden, bezogen auf die Einfallsionendosisleistung, die folgenden Stromwerte erhalten. Der Innenwiderstand des Meßinstruments betrug $10^4 \Omega$.

Tabelle 3

Pulsierende Gleichspannung kV	Zusatzfilter mm Fe	HWS mm Fe	$A/r \times \text{sec}^{-1}$
125	0,5	1,06	8×10^{-9}
150	0,5	1,48	8×10^{-9}

Die Empfindlichkeit dieser Meßzelle entspricht der Empfindlichkeit einer Ionisationskammer mit einer Ausdehnung von 38 cm in Strahlrichtung (Kammertiefe).

Zusammenfassung

Bei sehr großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eines absorbierenden Materials ist die elektrische Leistung, die aus energiereicher Quantenstrahlung mit Hilfe der äußeren Photoelektronen gewonnen werden kann, groß, so daß auch geringe Dosisleistungen ohne Fremdenergiezufuhr gemessen werden können.

Der Aufbau von Röntgenelementen wird diskutiert und die an einigen einfachen Ausführungen gewonnenen Meßergebnisse werden mitgeteilt. Die Härteabhängigkeit ist nicht größer als die anderer moderner Meßzellen und kann wie bei diesen durch zusätzliche Maßnahmen verringert werden.

Prof. Dr. BERNHARD HESS,
Physikalisches Institut der Phil.-theol. Hochschule
Regensburg

Breitbandabsorber für elektromagnetische Wellen

Von JOSEF DEUTSCH und PETER THUST

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. September 1959)

Einleitung

Absorber für elektromagnetische Wellen sind bei der Entwicklung, der Prüfung und der Anwendung von Geräten und Einrichtungen für Meterwellen und Mikrowellen häufig von großem Nutzen. Man kann sie zur Verkleidung von Wänden oder anderen reflektierenden Objekten im Strahlungsfeld von Antennen verwenden. Mit Breitbandabsorbern ganz oder teilweise ausgekleidete geschlossene Räume oder Hallen können als „wetterfeste“ Antennenlaboratorien dienen. In derartigen Räumen kann man auch Messungen der Störstrahlung an elektrischen Maschinen und Geräten durchführen, die an sich im Freien ausgeführt werden müßten. Analog zu der in der Störschutztechnik bekannten Leitungsnachbildung kann man einen mit Absorbieren ausgekleideten Raum als „genormte Nachbildung“ des freien Raumes bezeichnen. Gerade bei Störstrahlungsmessungen ist eine große Bandbreite der Absorber und die Ausdehnung des Absorptionsbereiches bis zu Meterwellen wichtig.

Grundlagen

Bei den meisten Anwendungen von Absorbieren ist ein Reflexionsfaktor von weniger als 10% (auf die Spannung bezogener Reflexionsfaktor, entspricht 1% Energiereflexion) ausreichend¹. Diese Grenze soll auch für schräg auf den Absorber auftreffende Wellen in einem möglichst großen Winkelbereich eingehalten werden.

Absorber, die diesen Forderungen in einem großen Frequenzband genügen, lassen sich ohne weiteres herstellen, wenn ihre Bautiefe wenigstens gleich der Wellenlänge der längsten zu absorbierenden Welle (Grenzwellenlänge) ist. In der Mikrowellentechnik sind solche Absorber gebräuchlich, und ihre Bautiefe kann in Kauf genommen werden. Meterwellenabsorber dieser Art würden jedoch bei der Aufstellung zuviel Platz beanspruchen; daher ist bei Absorbieren für diesen Frequenzbereich außer einem kleinen Reflexionsfaktor noch ein möglichst kleines Verhältnis von Bautiefe zur Grenzwellenlänge zu fordern.

Eingehende Untersuchungen von LENZ und ZINKE [1], [2] haben gezeigt, daß man die Bautiefe auf ein Drittel der Grenzwellenlänge verringern kann, wenn

¹ Für spezielle Anforderungen sind auch Absorber mit geringeren Reflexionen gebaut worden.

die Dämpfung im Absorber nach einer Exponentialfunktion zu der am Ende befindlichen Kurzschlußwand hin ansteigt, oder dieser Anstieg durch eine wenigstens dreifache Stufung der Dämpfung angenähert wird. Diese Theorie gilt allgemein, unabhängig

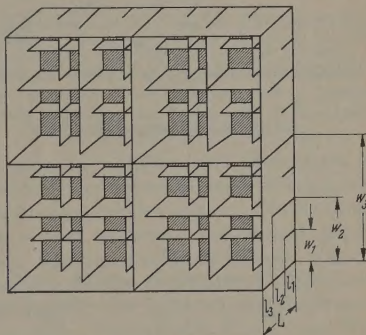


Abb. 1. Schachtabsorber

von der Wellenlänge; man kann also auch Mikrowellenabsorber mit einer Bautiefe von ein Drittel der Grenzwellenlänge herstellen. Sie gibt jedoch nur eine Vorschritt wie die Dämpfung im Absorber verteilt sein muß; dabei ist angenommen, daß die relative Dielektrizitätskonstante gleich eins sei.

Nach einem Vorschlag von O. ZINKE wurde die Ausführung des Absorbers als Schachtabsorber (Abb. 1) gewählt. Die Schachtwände bestehen aus graphierten Hartpapierplatten, die in der Form eines Eierkastens ineinandergefügt sind. An der Rückseite des Absorbers befindet sich eine metallische Platte, die einen Kurzschluß für die Wellen darstellt. Schachtabsorber haben ein geringes Gewicht, sie lassen sich einfach transportieren und sind licht- und luftdurchlässig. Durch richtige Wahl der Schachtweite und des Flächenwiderstandes der Schicht wird die erforderliche Dämpfung eingestellt [2].

Die Absorptionswirkung der Schachtabsorber beruht auf der Umwandlung elektromagnetischer Feldenergie in Wärmeenergie. Wegen des schachtförmigen Aufbaues sind die Absorber sehr hoch belastbar. Bei einer Dichte der Strahlungsleistung von 2,8 kW pro Quadratmeter Frontfläche tritt eine Erwärmung um 40° ein. Eine solche Erwärmung ist aber zulässig.

Eigenschaften der Schachtabsorber

Es wurden zwei Schachtabsorber mit verschiedener Grenzfrequenz gebaut und ihre Reflexionen untersucht. Angaben über den Aufbau der Absorber gibt

Tabelle. Daten der Absorber I und II

	f_{gr}	L	l_1	w_1	w_2	w_3	R_{F1}	R_{F2}	R_{F3}
Absorber I	111	900	300	125	250	250	400	600	1200
Absorber II	600	166,7	55,6	23,15	46,3	92,6	400	600	600

f_{gr} = Untere Grenzfrequenz (MHz); L = Bautiefe des Absorbers (mm) $L = l_1 + l_3 + l_3^*$; $w_1 \div w_3$ = Schachtweite der einzelnen Absorberstufen (mm)*; $R_{F1} \div R_{F3}$ = Flächenwiderstand der leitfähigen Schichten der einzelnen Absorberstufen (Ω).

die Tabelle. Abb. 2 und 3 zeigen die bei einem Einfallswinkel von $\pm 10^\circ$ gegen die Mittelsenkrechte zur Absorberoberfläche gemessenen Reflexionsfaktoren

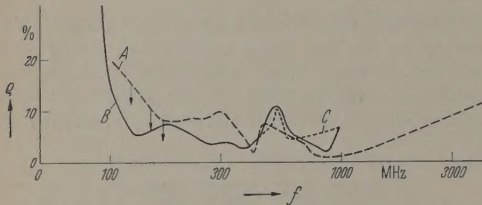


Abb. 2. Spannungsfaktor Q des Absorbers I in Abhängigkeit von der Frequenz f . — A — gemessene Werte (Einfallswinkel 10° , vertikale Polarisation); — B — gerechnete Werte (senkrechter Einfall); — C — nach einem Jahr nachgemessene Werte

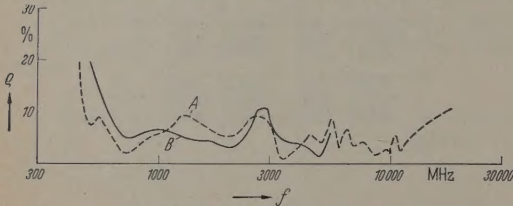


Abb. 3. Spannungsfaktor Q des Absorbers II in Abhängigkeit von der Frequenz f . — A — gemessene Werte (Einfallswinkel 10° , vertikale Polarisation); — B — gerechnete Werte (senkrechter Einfall)

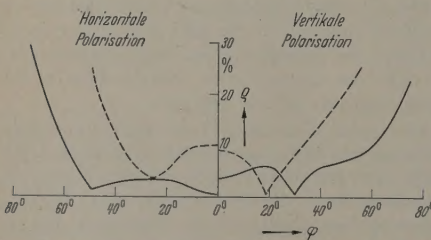


Abb. 4. Spannungsfaktor Q in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (Absorber II). — A — $f = 500$ MHz; — B — $f = 2300$ MHz

(Kurven A). Auf beiden Bildern sind jeweils nur die für vertikale Polarisation gemessenen Reflexionsfaktoren angegeben. Es bestehen jedoch keine nennenswerten Unterschiede zwischen diesen Werten und denen für horizontale Polarisation. Außerdem ist zum Vergleich der sich nach der Theorie [2] ergebende Reflexionsfaktor (Kurven B) eingezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie ist beim Absorber I (Abb. 2) gut, wenn man die Meßgenauigkeit und die Herstellungstoleranzen in Betracht zieht. Die

im Bereich 100 bis 170 MHz eingezeichneten Pfeile sollen andeuten, daß der wahre Meßwert wahrscheinlich geringer ist. Wegen der ungenügenden Bündelung der in diesem Frequenzbereich verwendeten Antennen war nur eine geringe Meßgenauigkeit zu erzielen. Kurve C in Abb. 2 zeigt den Reflexionsfaktor, der nach etwa einem Jahr, in dem der Absorber auch im Winter nur notdürftig bedeckt im Freien stand, gemessen wurde. Trotz der starken klimatischen Beanspruchung sind nur geringe Änderungen des Reflexionsfaktors eingetreten.

Wie Abb. 3 zeigt, liegt die gemessene Grenzfrequenz des Absorbers II schon bei 475 MHz gegenüber einer nach der Theorie berechneten Grenzfrequenz von 600 MHz. Der Absorber hat also nur eine Bautiefe von etwa einem Viertel der Grenzwellenlänge.

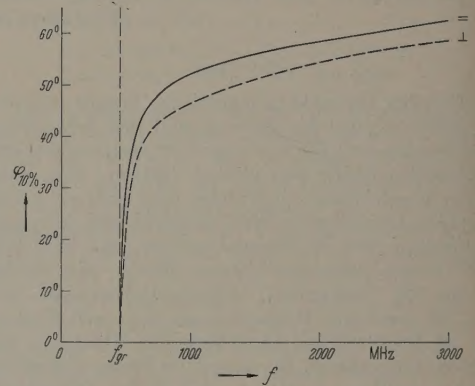


Abb. 5. Einfallswinkel $\varphi_{10\%}$, bei dem ein Spannungsfaktor von 10% überschritten wird, in Abhängigkeit von der Frequenz f . — A — Vertikale Polarisation; — B — horizontale Polarisation

Auch jetzt ist der nutzbare relative Frequenzbereich 1:35. Die Verkürzung der Bautiefe des Absorbers gegenüber dem nach der Theorie zu erwartenden Wert ist darauf zurückzuführen, daß die Schächte nun schon so eng sind, daß der Einfluß der Hartpapier-schichten nicht mehr vernachlässigt werden kann. Er erhöht die effektive Dielektrizitätskonstante, die in der Theorie mit 1 angenommen war. Berücksichtigt man die Verschiebung der Grenzfrequenz, so ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Reflexionen und den aus der Theorie zu erwartenden gut.

Wie die Messungen zeigen, steigt der Reflexionsfaktor von einem Minimum monoton an und überschreitet bei etwa der 35fachen Grenzfrequenz den Wert 10%. Für dieses Verhalten sind zwei Gründe maßgebend. Einmal werden wegen des schacht-förmigen Aufbaus der Absorber bei hohen Frequenzen die Schächte ähnlich wie Hohlleiter wirken. Zum anderen weichen bei sehr hohen Frequenzen die Flächenwiderstände der Graphitschichten von ihren Werten bei Gleichstrom ab. Beide Einflüsse addieren sich und setzen die wirksame Dämpfung herab.

Abb. 4 zeigt den Verlauf des Reflexionsfaktors für zwei Frequenzen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Für vertikale und horizontale Polarisation ergibt sich ein unterschiedlicher Verlauf, der sich nach den Gesetzen der geometrischen Optik erklären läßt [3], [4]. Gibt man denjenigen Winkel, bei dem ein Reflexionsfaktor von 10% erreicht wird, in Abhängigkeit von der Frequenz an, so ergibt sich der in Abb. 5 dar-

* Vgl. Abb. 1.

gestellte Verlauf. In der Nähe der Grenzfrequenz beträgt der nutzbare Winkelbereich $\pm 35^\circ$, er steigt dann schnell mit der Frequenz an und ist bei der siebenfachen Grenzfrequenz $\pm 65^\circ$. Für vertikale und horizontale Polarisation bestehen nur geringe Unterschiede.

Meßanordnung

Die Messung des Reflexionsfaktors der Absorber wurde im Freien mit getrennter Sende- und Empfangsanlage in an sich bekannter Weise [5] durchgeführt. Um die Wirkung der Störstrahlung des Senders auf den Empfänger zu verringern und damit die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde eine Brückenschaltung zur Kompensation der Störspannungen verwendet. Bevor der Absorber an den Ort der Messung gebracht wurde, wurde die Brücke so abgeglichen, daß der Empfänger keine Spannung anzeigte. Der Empfänger wurde mit einer vor den Absorber gestellten Kupferplatte ($\rho = 100\%$) geeicht. Der Reflexionsfaktor läßt sich dann aus der vom Absorber reflektierten Spannung ermitteln. Die während der Messung wirksamen Störspannungen kann man ermitteln, wenn der Absorber auf der Winkelhalbierenden des gedachten Winkels Sendeantenne-Absorber-Empfangsantenne bewegt wird. Die dabei auftretenden Maxima und Minima der angezeigten Spannung bestehen aus der vom Absorber reflektierten Spannung, der die Störspannung mit 0 bzw. 180° Phasenverschiebung überlagert ist.

Verkürzung der Bautiefe des Absorbers

Man kann die Bautiefe des Absorbers gegenüber dem von der bisherigen Theorie angegebenen Wert von einem Drittel der Grenzwellenlänge verkleinern, wenn man den Absorber mit einem Dielektrikum füllt. Der Schachtabsorber II gab bereits ein Beispiel dafür. Hier ist die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch die Vergrößerung des Volumenanteils des Hartpapiers wegen der kleineren Schachtweite erreicht worden. Durch Füllung des Innenraumes der Schächte mit einem geeigneten Dielektrikum läßt sich eine weitere Verkürzung der Bautiefe erreichen. Dabei muß auch die Dielektrizitätskonstante, ähnlich wie die Dämpfung, stufenweise ansteigen.

Ausdehnung des Absorptionsbereiches zu tieferen Frequenzen

Insbesondere bei Messungen der Störstrahlung von elektrischen Maschinen und Geräten besteht der Wunsch, noch bis zu Frequenzen von etwa 30 MHz in Absorberräumen messen zu können. Breitbandabsorber mit einer Grenzfrequenz von 30 MHz hätten aber eine Bautiefe von über 3 m, würden also sehr viel Platz beanspruchen. Man kann jedoch aus einem Breitbandabsorber, dessen Grenzfrequenz beispielsweise 100 MHz beträgt, einen Absorber für tiefere

Frequenzen gewinnen, wenn man in richtigem Abstand vor diesem Absorber eine Folie mit einem vorgegebenen Flächenwiderstand anbringt. Dadurch entsteht ein Resonanzabsorber, dessen Bandbreite aber größer ist, als die gewöhnlichen Folienresonanzabsorber. Abb. 6 zeigt die Zuordnung des Abstandes und des Flächenwiderstandes zur gewünschten Mittenfrequenz des Resonanzabsorbers und seine Bandbreite berechnet für 10% Reflexionsfaktor.

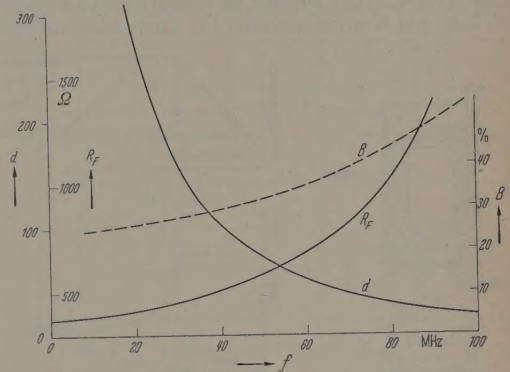


Abb. 6. Vorschaltfolie für 100 MHz-Absorber. d Abstand der Folie von der Absorberfrontfläche in Abhängigkeit von der Frequenz; R_F Flächenwiderstand der Vorschaltfolie in Abhängigkeit von der Frequenz; B relative Bandbreite für einen Reflexionsfaktor $\leq 10\%$ in Abhängigkeit von der Frequenz

Zusammenfassung

Es werden der Aufbau und Messungen des Reflexionsfaktors von Schachtabsorbern beschrieben, die sich auch für Meterwellen eignen. Die Bautiefe dieser Absorber beträgt höchstens ein Drittel der längsten mit einem Spannungsreflexionsfaktor von 10% zu absorbierenden Welle. Innerhalb der nutzbaren relativen Bandbreite von 1:35 ist der Reflexionsfaktor kleiner als 10%. Für schiefen Einfall von Wellen ist der Reflexionsfaktor bei der Grenzwellenlänge in einem Winkelbereich von 35° kleiner als 10%. Mit steigender Frequenz nimmt der zulässige Einfallswinkel schnell zu und steigt auf $>65^\circ$.

Es wird diskutiert, wie die Bautiefe des Schachtabsorbers weiter verkleinert werden kann, und untersucht, welche Möglichkeiten bestehen, durch zusätzliche Maßnahmen auch bei Frequenzen, die kleiner als die untere Grenzfrequenz sind, noch Reflexionsfaktoren $<10\%$ zu erreichen.

Literatur: [1] LENZ, K.L., u. O. ZINKE: Z. angew. Phys. 9, 481 (1957). — [2] LENZ, K.L.: Z. angew. Phys. 10, 17 (1958). — [3] PEISTER, W., u. O.H. ROTH: Hochfrequenz-techn. 52, 156 (1938). — [4] WALTHER, K.: Z. angew. Phys. 10, 285 (1958). — [5] MONTGOMERY, C.G.: Technique of Microwave Measurements, S. 612. New York u. London: Mc Graw Hill Book Company Inc. 1947.

Dr. JOSEF DEUTSCH und Dipl.-Ing. PETER THUST,
Zentral-Laboratorium der Siemens & Halske AG.,
München

Elektronenleitung und Grobstruktur anodisch gebildeter Aluminiumoxydschichten*

Von SIEGFRIED RAETHER

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. September 1959)

A. Literaturübersicht und Problemstellung

Anodisch hergestellte Oxydschichten auf Aluminium werden in der Technik im wesentlichen als Oberflächen- und Korrosionsschutz für Aluminiumbauteile

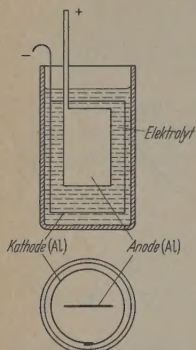


Abb. 1. Versuchsanordnung für die Herstellung der Oxydschichten

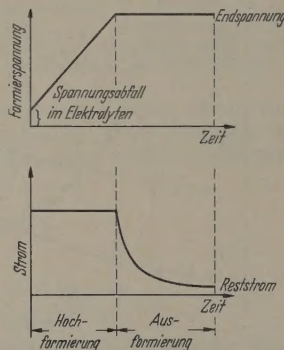


Abb. 2. Schematische Darstellung der Änderung von Spannung und Strom während der Oxydbildung

(Eloxalschichten, bis zu 1000000 Å dick) oder als Dielektrikum für Elektrolytkondensatoren (etwa 50 bis 10000 Å) verwendet. In Lösungen, die während der anodischen Oxydation das bereits gebildete Oxyd zum

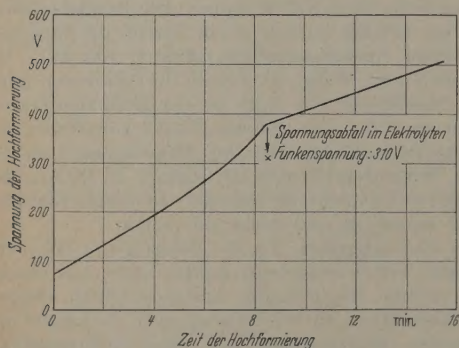


Abb. 3. Änderung der Formierspannung bei konstanter Stromdichte in Abhängigkeit von der Formierzeit. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²

Teil aufzulösen vermögen, werden die dickeren, aber porenreichen Eloxalschichten gebildet, deren Poren durch eine Nachbehandlung geschlossen werden müssen. Oxydation in Elektrolyten mit nur geringem Lösevermögen führt zu Oxydschichten, die porenfrei sind oder Poren mit nur geringen Durchmessern aufweisen. In diesem Zusammenhang sollen nur die an zweiter Stelle genannten, die dünneren Oxydschichten besprochen werden, an denen, ihrer Anwendung entsprechend, besonders die elektrischen Eigenschaften interessieren.

Für diese Oxydschichten in Lösungen ist keine allgemeine Theorie bekannt, mit deren Hilfe alle

elektrischen Eigenschaften wie Gleichrichterwirkung, Ionen- und Elektronenleitung in der Oxydschicht, Durchschlagsfestigkeit, Ursache der dielektrischen Verluste u. a. erklärt werden können. Bei dem Versuch der Deutung einer dieser Eigenschaften, der Elektronenleitung, zu der unten einige Versuche beschrieben werden sollen, stehen sich in der Literatur zwei Ansichten gegenüber: Leitungsvorgänge in Poren und Kapillaren [1], [2] oder Leitungsvorgänge im Aluminiumoxydgitter [3], [4], [5], [6], [7] bestimmen im wesentlichen die elektrische Leitfähigkeit des Oxydes. Eine Entscheidung ist bis jetzt nicht möglich, und auch die in diesem Bericht beschriebenen Versuche sollen nur ein Beitrag zur Aufklärung einiger Leitungerscheinungen dieser Oxydschichten in einem begrenzten Schichtdickenbereich sein.

B. Herstellung der Oxydschichten

Vorbereitende Untersuchungen zeigten, daß nur mit Hilfe reiner Stoffe reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden konnten. Als Elektrolyt wurde Borsäure (2,5 %, von Merck) benutzt. Lösungen, die mehrere Tage mit Luft in Berührung waren, wurden verworfen. Gleiches galt auch für das zur Herstellung der Borsäure benutzte doppelt dest. Wasser (Silberkühler). Die Elektrodenanordnung ist in der Abb. 1 dargestellt. Vor der eigentlichen anodischen Oxydation der Aluminiumbleche (99,99 % Al) wurden die Lösungen mehrmals elektrolytisch gereinigt. Die Kapazität wurde bei einem Abstand von 2 bis 3 mm des zu messenden Bleches zu der Silberkathode bei 20° C und einer Spannung < 0,1 V (800 Hz) gemessen. Die Elektrolyttemperatur während der Oxydbildung (und während der anderen Messungen im Elektrolyten) betrug 30° C.

Bei Anwendung anderer Elektrolyte und Temperaturen ergaben sich quantitativ andere Meßwerte.

Zur Oxydbildung wurde stets zunächst mit konstanter Stromdichte bis zur gewünschten Schichtdicke (die einer bestimmten Spannung entspricht, etwa 12 Å/V) anodisch oxydiert¹ und dann eine begrenzte Zeit die Spannung konstant gehalten. Abb. 2 zeigt schematisch die Änderung von Spannung und Strom während der anodischen Oxydation. Abb. 3 zeigt bei den oben angegebenen Bedingungen den zeitlichen Verlauf der Oxydschichtbildung, gemessen durch die Spannungsänderung, bis oberhalb der Funkenspannung². Die im folgenden besprochenen Versuche wurden in der Mehrzahl im Bereich unterhalb der Funkenspannung ausgeführt.

C. Strom-Spannungs-Kurven

Zunächst sollen einige Versuche zur elektrischen Leitung in hoch- und ausformierten Oxydschichten

¹ Die anodische Oxydation wird häufig als Formierung bezeichnet.

² Von dieser Spannung an treten Oxyddurchschläge mit leicht erkennbaren Lichterscheinungen auf [7].

* Referiert auf dem 17. Kongreß für reine und angewandte Chemie 1959 in München.

(s. Abb. 2) bei anodischer Schaltung beschrieben werden. Der nach der anodischen Oxydation noch zu beobachtende Reststrom ist im wesentlichen ein Elektronenstrom. Es wurde mit der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven bei verschiedenen Schichtdicken begonnen. Schon die ersten Messungen zeigten einen wesentlichen Unterschied zwischen kleineren und größeren Schichtdicken. Bei den größeren steigt der Strom in einem begrenzten Spannungsbereich mit fallender Feldstärke, eine Beobachtung, die bereits GÜNTHERSCHULZE [8] beschreibt (Abb. 4).

Die Größe des Stromanstiegs wird durch eine Behandlung der Schichtoberfläche in Aluminiumoxyd lösenden Mitteln verändert. Die Aluminiumbleche wurden zunächst in Borsäure bis zu einer Spannung

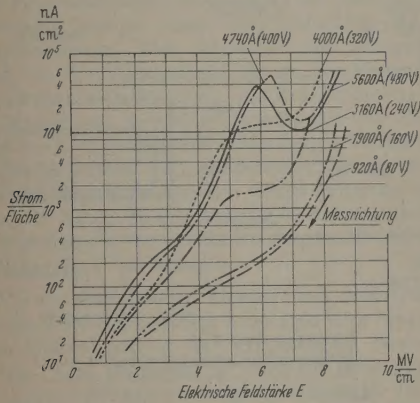


Abb. 4. Strom-Spannungs-Kurven bei verschiedenen Schichtdicken unmittelbar nach der Oxydbildung gemessen. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²; Ausformierzeit: 30 min

von 340 V hoch- und anschließend 15 min ausformiert. Dann schloß sich eine verschieden lange Behandlung der oxydierten Bleche in einer $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ -Lösung¹ an, nach der die Proben nochmals bei 340 V 15 min ausformiert wurden. Die nach dieser Behandlung gemessenen Stromänderungen (ΔI) bei fallender Feldstärke sind in der Abb. 5 in Abhängigkeit von der Ablösezeit aufgezeichnet und zeigen, daß dieser Effekt durch Veränderungen der Oxydoberfläche beeinflusst werden kann. (Zum Vergleich: Eine bis 370 V oxydierte Aluminiumfolie zeigt nach einer Ablösezeit von 1200 s noch eine Sperrspannung von 70 V).

D. Einige Versuche zur Grobstruktur

Die in der Abb. 4 und 5 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die dort beschriebenen Leitungsvorgänge nicht nur von der Form der Oxydoberfläche, sondern auch von der Schichtdicke abhängen. Es kann daher angenommen werden, daß die Struktur der Oxydoberfläche von der Schichtdicke abhängt. Hinweise für diese Änderung gab zuerst PFISTERER [9]. Er konnte mit Hilfe des Elektronenmikroskops bei der einer Formierspannung von etwa 200 V entsprechenden Schichtdicke eine Änderung der Oxydgrobstruktur feststellen. — ALTENPOHL [10] folgerte aus Ablöseversuchen, daß der Anteil eines relativ leicht und schnell zu lösenden Oxydbereiches an der gesamten

Oxydschicht mit steigender Schichtdicke größer wird. Unterschiede in der Kristallfeinstruktur konnten nicht gefunden werden.

Es wurde nun angestrebt, den Beginn dieser Strukturänderung während der Oxydbildung genauer zu bestimmen. Versuche zeigten, daß der elektrische Widerstand der Oxydschicht nach der anodischen Oxydation nicht konstant ist und daß die zeitliche Änderung des Widerstandes von der Schichtdicke abhängt. Die Änderung des elektrischen Widerstandes

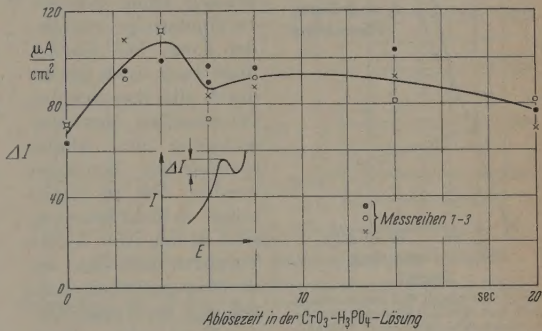


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Stromanstiegs bei Feldverminderung von der Oberflächenbehandlung der Oxydschicht. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²; Ausformierzeit: 2 × 15 min; Endspannung: 340 V

oder der Sperrwirkung der Oxydschicht bei anodischer Belastung kann durch die Änderung des Stromes in Sperrichtung bei konstant gehaltener Spannung gemessen werden. Eine andere Möglichkeit, diesen Effekt

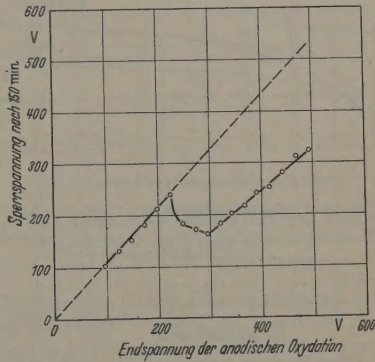


Abb. 6. Die Änderung der Sperrspannung während der spannungslosen Lagerung nach 150 min in Abhängigkeit von der Endspannung. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²; Ausformierzeit: 15 min

zu beobachten, wäre, bei einer bestimmten, konstant gehaltenen Stromdichte, hier bei der Hochformiersstromdichte, etwa 1 bis 2 s nach dem Anlegen der Gleichspannung die Spannung unter Berücksichtigung des Spannungsabfalles in der Lösung festzustellen. Wie die in der Abb. 6 dargestellten, auf diese Weise ermittelten Sperrspannungen zeigen, verlieren bei höheren Spannungen gebildete Oxydschichten schon nach einer 150 min langen Aufbewahrung (ohne angelegte Spannung) in Luft, dest. Wasser oder auch in der Borsäurelösung, bei 20° C einen Teil ihrer Sperrfähigkeit, während bei kleineren Spannungen entstandene Oxydschichten unter gleichen Bedingungen ihren elektrischen Widerstand nicht ändern.

¹ 3% H_3PO_4 ; 2% CrO_3 ; 60° C nach KELLER u. Mitarb. [J. Electrochem. Soc. 100, 411 (1953)].

Während der Sperrspannungsverminderung steigt die Kapazität bis zu einem Grenzwert an [10], [11]. Die aus der Kapazität der oxydierten Aluminiumbleche berechneten Schichtdicken sind daher, abhängig von der Wartezeit nach Beendigung der anodischen

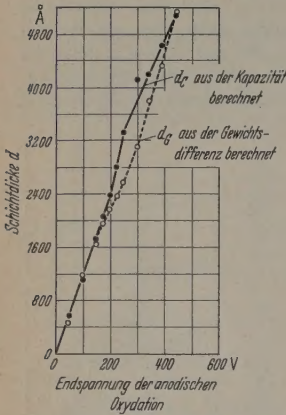


Abb. 7. Vergleich der aus der Kapazität und der Gewichtsänderung berechneten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Endspannung. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²; Ausformierzeit: 15 min

ung der anodischen Oxydation gemessen. Zum Unterschied zu dem in der Abb. 6 dargestellten Ergebnis zeigt sich schon bei 150 V eine Eigenschaftsänderung des Oxydes.

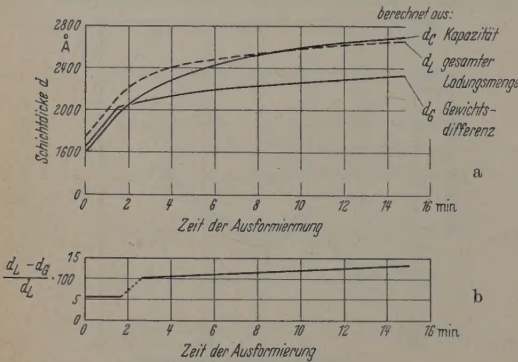


Abb. 8a u. b. Abhängigkeit der Schichtdicken (d_K , d_G , d_L) von der Ausformierzeit. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²; Endspannung: 220 V

Während der Ausformierung (s. Abb. 2) konnte die Ausbildung dieser Differenz zwischen d_K und d_G in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden. In diesem Zeitabschnitt der anodischen Oxydation wird bei konstanter Spannung und fallendem Strom der Spannungsabfall ausgeglichen, der während der Hochformierung durch die Hochformierungsstromdichte und die Leitfähigkeit des Elektrolyten gegeben ist. Die Endspannung wurde nun so gewählt, daß während der Ausformierung die Schichtdicke erreicht wird, bei der die oben beschriebene Eigenschaftsänderung beginnt¹. Das Ergebnis zeigt die Abb. 8a. Neben d_K

¹ Der Nachteil dieser Versuchsführung ist, daß der Einfluß der während der Ausformierung geringeren Stromdichte auf die Oxydbildung nicht berücksichtigt werden kann.

und d_G wurden auch die aus den gesamten überführten Ladungsmengen berechneten Schichtdicken d_L eingezeichnet. Die Differenz zwischen d_L und d_G wird wie die zwischen d_K und d_G bei der gleichen Schichtdicke größer. Dies kann mit einer Zunahme der Elektronenleitung erklärt werden. Aus den gemittelten Werten von d_L und d_G wurde der Anteil der Elektronenleitung an d_L berechnet und in der Abb. 8b aufgezeichnet.

E. Sichtbarmachen mechanischer Spannungen in der Oxydschicht

Da abhängig von der Schichtdicke keine unterschiedliche Kristallfeinstruktur [10] gefunden wurde,

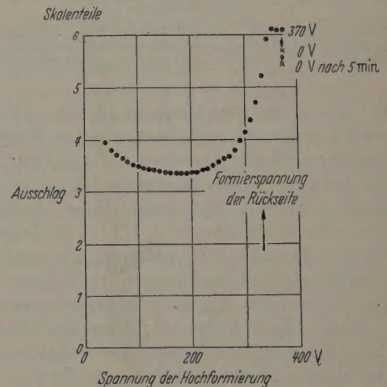
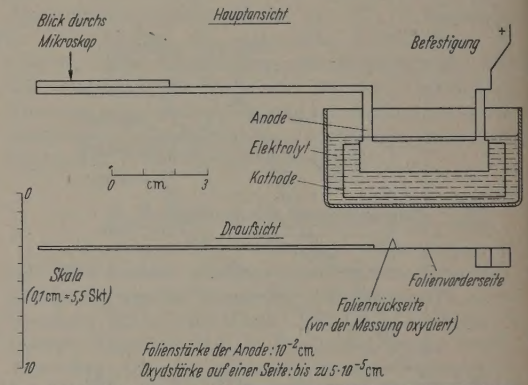


Abb. 9. Die Messung mechanischer Spannungen während der Oxydbildung. Elektrolyt: Borsäure (2,5 %); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²

sollte untersucht werden, ob die oben beschriebenen Vorgänge während der Oxydbildung mit einer Änderung der mechanischen Eigenschaften des Oxydes verbunden sind. Es muß berücksichtigt werden, daß die Dichte des Oxydes etwa 3,4 g/cm³, die des Aluminiums aber nur 2,7 g/cm³ beträgt. Dieser Dichteunterschied könnte während der Oxydbildung zu mechanischen Spannungen im Oxyd führen, die dann bei einer bestimmten Schichtdicke größer als der auf der Oxydschicht liegende elektrostatische Druck werden und die Bildung von Bruchstellen und Verwerfungen verursachen. Der elektrostatische Druck beträgt während der Oxydbildung nach GÜNTHERSCHULZE [12] etwa 500 at. Zum eventuellen Nachweis dieser Vorgänge wurde auf einer Seite der verwendeten Aluminium-

Folien vor der eigentlichen Messung anodisch eine Oxydschicht gebildet und das Blech im Formiergefäß an einem Ende befestigt. Mit Hilfe der Okularskala eines Mikroskops konnte dann z.B. während der anodischen Oxydation der zweiten Seite der Ausschlag des frei beweglichen Probenendes gemessen werden. Die Ergebnisse können aber nur qualitativ ausgewertet werden weil der Einfluß der bereits oxydierten „Folienrückseite“ während der anodischen Oxydation nicht bekannt ist. Die Bildung des Oxydes auf einer Aluminiumunterlage, deren Krümmungsradius während der Oxydation (durch die Oxydbildung) geändert wird, führt sicherlich ebenfalls zu Störungen, die, wie die Rückbiegekräfte des verformten Aluminiumbleches, nicht berücksichtigt werden können. Abb. 9 zeigt die mechanischen Änderungen während der Hochformierung und in einer Übersichtsskizze die Versuchsanordnung. Das Minimum des Skalenwertes hängt von der Schichtdicke der vor der Messung aufgetragenen Oxydschicht ab. Als Maß für die Stabilität der Oxydschicht in Wechselwirkung mit dem Elektrolyten kann eventuell die verformende Wirkung des Oxydes im ersten Teil der Schichtbildung bis zum Minimum angesehen werden. Diese Wirkung ist, gemessen in Skt/V , in der Abb. 10 in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Rückseite dargestellt und bildet bei etwa 200 V ein Minimum.

Wie die Abb. 9 zeigt, können auch nach dem Abschalten der zur Oxydation benutzten Gleichspannung noch Änderungen in der Oxydschicht beobachtet werden. Eine Erklärung ist auch für diese nach der Oxydation auftretenden Vorgänge schwierig. Die ohne elektrisches Feld nach 5 min zu beobachtenden Änderungen sind in der Abb. 11 aufgezeichnet und zeigen deutlich die Abhängigkeit dieses Effektes von der Schichtdicke.

Auch bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven konnten im Spannungsgebiet des Stromanstiegs (s. Abschn. C) an schwach gekrümmten Folien ($r = 13 \text{ cm}$) mechanische Spannungen anzeigende Vorgänge beobachtet werden.

F. Diskussion der Meßergebnisse

Die Messung der Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Oberflächenbehandlung zeigt einen Zusammenhang zwischen der Grobstruktur der Oxydoberfläche und der Elektronenleitung. Der in einem begrenzten Spannungsgebiet auftretende Stromanstieg bei fallender Feldstärke kann von der Elektrolytseite der Oxydschicht her beeinflußt werden und ist damit durch Leitungsvorgänge in den oberen Oxydbereichen zu erklären. Diese Oberflächenstruktur entsteht während der Oxydbildung von einer bestimmten Schichtdicke an und verändert nicht nur das Verhalten der elektrischen Leitung bei den Oxydschichten während und nach der Oxydation, sondern auch die dielektrisch wirksame Schichtdicke.

Während der anodischen Oxydation, der spannungslosen Lagerung und der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven wurde die Änderung mechanischer Spannungen in der Oxydschicht beobachtet. Wenn auch eine quantitative Auswertung dieser Versuche nicht möglich ist, so zeigen sie doch, daß im Oxyd

während bzw. nach der Oxydbildung in Wechselwirkung mit dem Elektrolyten Reaktionen ablaufen, die mit merklichen Volumenänderungen verbunden sind. Da diese Änderungen qualitativ eine ähnliche Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen wie die gemessenen elektrischen Eigenschaften und in Verbindung mit einer eventuellen elektrischen Gitterleitung keine Volumeneffekte zu erwarten sind, können diese

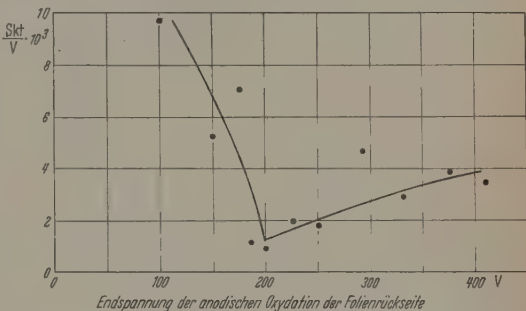


Abb. 10. Die Wirkung der mechanischen Spannungen im unteren Schichtdickenbereich bei verschiedenen Endspannungen. Elektrolyt: Borsäure (2,5%); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²

Untersuchungen als ein weiterer Hinweis für den Zusammenhang zwischen Grobstruktur und elektrischer Leitung in diesem Schichtdickenbereich gelten.

Ob die elektrische Leitfähigkeit in diesem Schichtbereich durch eine Wechselwirkung Elektrolyt-Aluminiumoxyd an den Korngrenzen des röntgenamor-

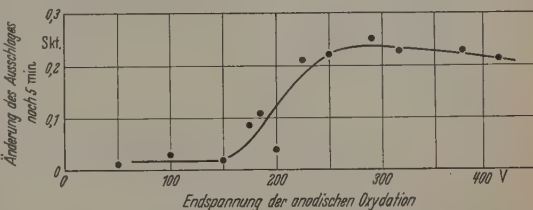


Abb. 11. Die Änderung der mechanischen Spannungen innerhalb von 5 min während der spannungslosen Lagerung in Abhängigkeit von der Endspannung. Elektrolyt: Borsäure (2,5%); Temperatur: 30° C; Stromdichte: 1,25 mA/cm²

phen Oxydes oder durch Gasentladungen in komprimiertem Sauerstoff möglich ist, kann auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht geklärt werden.

Zusammenfassung

Der bekannte, bei Feldverminderung an anodisch geschalteten Aluminiumoxydschichten auftretende Stromanstieg kann auf Leitungsvorgänge an der Grenzfläche Oxyd/Elektrolyt zurückgeführt werden. — Die Größe und der Beginn dieses Stromanstiegs sind von der Grobstruktur der Oxydoberfläche abhängig. — Während der Oxydbildung (durch anodische Oxydation) konnten bei einer bestimmten Schichtdicke mit mechanischen Spannungen verbundene Grobstrukturänderungen beobachtet werden, die die Größe des Elektronenstromes beeinflussen.

Literatur: [1] SIMON, A., u. O. JAUCH: Z. Elektrochem. 41, 739 (1935). — [2] RUMMEL, T.: Z. Physik 99, 518 (1936). — [3] KESSEL, H.: Z. techn. Phys. 12, 506 (1935). — [4] STÖRMER, R.: Z. techn. Phys. 12, 508 (1935). — [5] VAN GEEL,

W. CH., and J.W.A. SCHOLTE: Philips Res. Rep. 6, 54 (1951).
[6] VAN GEEL, W. CH., in : Halbleiterprobleme I., S. 229. Braunschweig: Vieweg 1954. — [7] GÜNTHERSCHULZE, A.: Elektrolytkondensatoren, S. 2. Berlin: Krayn-Verlag 1937. — [8] GÜNTHERSCHULZE, A.: Elektrolytkondensatoren, S. 63. Berlin: Krayn-Verlag 1937. — [9] PFISTERER, Siemens & Halske: Unveröffentlichte Ergebnisse. — [10] ALTENPOHL, D.:

Vortrag New York, Inst. Radio Eng. 23. 3. 1954. — [11] HERRMANN, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk 1940. — [12] GÜNTHERSCHULZE, A.: Elektrolytkondensatoren, S. 58. Berlin: Krayn-Verlag 1937.

Dr. SIEGFRIED RÄTHER,
Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG.,
Heidenheim/Br.

Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Λ -Transformation*

Von HANS-JOACHIM HÜBNER und HITOSHI OHZU

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 10. Juli 1959)

1. Einleitung

CANDLER [1] führt eine neue Schwärzungstransformation Λ ein, die ebenso wie die von KAISER [2] angegebene verallgemeinerte durch eine lineare Kombination zwischen der Schwärzung D und der Seidel-Transformation S [3] gebildet wird,

$$\Lambda = (\Phi - 1)D + S \quad (1)$$

und die dem Logarithmus der Exposition E proportional sein soll

$$\Lambda = \Lambda_0 + II \lg E. \quad (2)$$

Φ und II^1 sind von der speziellen Plattensorte, Entwicklungsart usw. abhängige Transformationsfaktoren, deren Zahlenwert im allgemeinen zwischen 1 und 2 liegt (vgl. z.B. Tabelle 2, S. 463), Λ_0 ist durch die Festlegung eines Wertepaares von E und D bestimmt (vgl. z.B. [6]). Schreibt man für

$$S - D = -G,$$

so wird Gl. (1)

$$\Lambda = \Phi D - G \quad (1a)$$

während die verallgemeinerte Transformation K von KAISER [2]

$$K = D - fG \quad (3)$$

mit f als Transformationsfaktor lautet (wo $f=1/\Phi$ ist). CANDLER findet, daß für ein und dieselbe Plattensorte die Steigung der Λ -Funktion $d\Lambda/d \lg E = II$ unabhängig von der Wellenlänge ist im Gegensatz zu dem bekannten Verhalten der Kaiser-Transformation, deren Steigung $dK/d \lg E$ sich mit der Wellenlänge ändert. Die Beobachtung von CANDLER wird von BAKER [4] bestätigt. Die Eigenschaften der beiden Transformationen lassen sich aus dem Grenzfall großer bzw. kleiner Schwärzungen herleiten, wofür in die Gln. (1a) und (3) zweckmäßig die Transparenz T an Stelle von D und S eingeführt wird. Man erhält dann

$$\Lambda = \lg(1 - T) - \Phi \lg T \quad (4)$$

und

$$K = f \lg(1 - T) - \lg T. \quad (5)$$

Für große Transparenz $T \rightarrow 1$, $D \rightarrow 0$ wird

$$\Lambda \approx \lg(1 - T) = -G = S - D \approx S, \quad (4a)$$

$$K \approx f \lg(1 - T), \quad (5a)$$

*Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.

¹ Im folgenden wird zur Erleichterung der Diskussion die von CANDLER [1] gewählte Notation benutzt, obwohl sie nach BAKER [4] von der gebräuchlichen abweicht.

für kleine Transparenz $T \rightarrow 0$ dagegen

$$\Lambda \approx -\Phi \lg T = \Phi D, \quad (4b)$$

$$K \approx -\lg T = D. \quad (5b)$$

Wenn, wie vorausgesetzt, Λ proportional $\lg E$ ist, dann folgt aus Gl. (4a), daß die Steigung der Λ -Funktion $d\Lambda/d \lg E$ gleich der Steigung der Seidel-Transformation $dS/d \lg E$ für geringe Schwärzungen ist. Da der Anfang der Schwärzungskurve — der „Fuß“ — schleichend und daher unempfindlich ist, ergibt sich, daß bei einer gegebenen Plattensorte die entsprechende Λ -Transformation auch ziemlich unempfindlich und daher wellenlängenunabhängig sein sollte. Im Gegensatz hierzu folgt aus Gl. (5b), daß die Steigung der Kaiser-Transformation durch die Steigung der Schwärzungskurve bei starken Schwärzungen, also durch den Kontrastfaktor γ_∞ in der Bedeutung von HURTER und DRIFFIELD gegeben und daher in gleichem Maße wie dieser veränderlich ist. Für alle Aufgaben der photographischen Photometrie würde eine wellenlängenunabhängige Schwärzungstransformation eine wesentliche Vereinfachung bedeuten. Eigene Beobachtungen des einen der Verfasser (H.-J. H.) bei zahlreichen spektrochemischen Analysen ließen jedoch Zweifel an der strengen Wellenlängenunabhängigkeit der Λ -Transformation aufkommen, wenn auch die Abhängigkeit wesentlich kleiner als bei der K -Transformation war. Zur Klärung dieser Frage wurden daher einige Versuchsreihen unter möglichst reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt.

2. Methode und Apparatur

Aus den Gln. (1) und (2) folgen die Differenzengleichungen

$$\Delta S = \Delta \Lambda - (\Phi - 1) \Delta D \quad (6)$$

und

$$II = \Delta \Lambda / \Delta \lg E. \quad (7)$$

Trägt man bei festgehaltenem $\Delta \lg E$ über den Schwärzungsdifferenzen ΔD die Differenzen der entsprechenden Seidelschen Transformationswerte ΔS auf, so hat man eine Gerade zu erwarten, deren Steigung $(\Phi - 1)$, also den Transformationsfaktor, und deren Schnittpunkt mit der Ordinate $\Delta \Lambda$ und damit II , die Steigung der Λ -Transformation liefert. Ist $\Delta \lg E$ unabhängig von der Wellenlänge, so bildet der Ordinatenabschnitt $\Delta \Lambda$ unmittelbar ein Maß für die Steigung II , und dann müssen die an verschiedenen Wellenlängen gemessenen $\Delta S = f(\Delta D)$ -Geraden einen gemeinsamen Ordinaten-

schnittpunkt haben, wenn Π für alle Wellenlängen gleich ist.

Bei der Durchführung des geschilderten Vorgehens wurde ein Zweistufensektor als nichtselektive Schwächungseinrichtung zur Herstellung der Intensitäts-Schwärzungsmarken benutzt, der dicht vor dem Spalt mit mindestens 6000 U/min rotierte, so daß nach LANG [5] kein Intermittenzeffekt mehr auftreten konnte. Da ΔA nach Gl. (7) proportional $\Delta \lg E$ ist, wurde im Gegensatz zu CANDLER¹ $\Delta \lg E$ groß und zwar zu 0,6 gewählt, um die durch die Differenzbildung vermehrte Meßunsicherheit zu verringern. Als Lichtquelle diente ein aus einer Akkumulatorenbatterie gespeistes UV-Normal; die Lichtführung zum Quarz-Spektrographen (110 M der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz) erfolgte mit einer achromatischen Zwischenabbildung, die der Eine (H.-J. H.) seit mehreren Jahren für Spektralanalysen mit dem Gleichstromkohlebogen benutzt. Zur Vermeidung von Störungen durch langwelliges Streulicht befand sich vor dem Spalt ein $\text{NiSO}_4\text{-CoSO}_4$ -Flüssigkeitsfilter [6]. Ferner wurde zur Vermeidung zu kurzer Belichtungszeiten durch ein Chromfilter ($T \approx 5\%$) die Belichtungszeit für die drei starken, zur Auswertung herangezogenen Liniengruppen bei 365 nm, 302 nm und 265 nm auf 3 min verlängert, die bei allen Versuchsreihen exakt eingehalten wurde. Die Spaltbreite betrug durchweg $32 \mu\text{m}$, die Linienbreite auf der Platte etwa $100 \mu\text{m}$. Die Entwicklung erfolgte mit der Entwicklerschaukel nach Professor Dr. H. KAISER, Dortmund, bei konstanter Temperatur (20°C) und Zeit in Agfa-Rodinal, wobei für jede Platte frische Entwicklerlösung verwendet wurde. Nach dem Entwickeln wurde 1 min im Essigbad 1:50 gespült und 10 min in saurem Fixierbad fixiert. Die Platten wurden 20 min in fließendem Wasser gewässert, mit destilliertem Wasser abgespritzt und im Trockenschrank bei 30°C getrocknet.

Da jede der drei Liniengruppen² aus je drei gut getrennten Einzellinien stark verschiedener Intensität bestand und die Aufnahmen nach Einschalten eines Filters mit $T \approx 50\%$ (in den Strahlengang der Zwischenabbildung) wiederholt wurden, erhielt man an jeder Wellenlänge für $\Delta \lg E = 0,6$ sechs verschiedene Wertepaare von ΔD und ΔS . Auf jede Platte wurden 6 bis 8 Aufnahmen gemacht und von jeder Versuchsreihe 3 bis 4 Platten. Die Schwärzung der Linien wurde mit einem Universal-Spektrenauswerter von C. A. Steinheil, München, gemessen. Am Plattenort betrug die Breite des Photometerspaltes $0,01 \text{ mm}$, die des Vorspaltes etwa $0,04 \text{ mm}$ und die Größe der ausgemessenen Fläche $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$. Über die entsprechenden ΔD - und ΔS -Werte jeder Platte wurde im allgemeinen gemittelt und dieser Mittelwert als ein Meßpunkt der Auswertung zugrunde gelegt. Die wahrscheinlichste Gerade durch die Meßpunkte wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und somit der gesuchte Ordinaten Schnittpunkt und die Steigung willkürfrei ermittelt. Betrachtet man die Aufnahmen mit und ohne das 50% Filter als einem $\Delta \lg E'$ entsprechende, so erhält man eine zweite

Tabelle 1. Steigung ($\Phi - 1$) für verschiedene $\Delta \lg E$ an drei Wellenlängen für Ilford „Q1“-Platte

$\lambda \text{ [nm]}$	$\Phi - 1$	$\Phi' - 1$	$\Phi'' - 1$	$\Phi''' - 1$
365	+0,363	+0,334	+0,351	+0,387
302	+0,111	+0,052	+0,124	+0,037
265	-0,064	-0,064	-0,020	-0,105

Mannigfaltigkeit von Meßpunkten. Weitere Mannigfaltigkeiten ergeben sich, wenn die Logarithmen der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien innerhalb der Gruppen als weitere $\Delta \lg E''$, $\Delta \lg E'''$... angesehen werden, ein Vorgehen, das wegen der Strahlungskonstanz des UV-Normals zulässig ist. Für diese verschiedenen $\Delta \lg E$, $\Delta \lg E'$, ... ergab die Rechnung in allen Fällen nahezu übereinstimmende Werte der Steigung ($\Phi - 1$) ohne systematischen Gang (vgl. Tabelle 1), also eine Schar paralleler Geraden.

Die Steigung dieser Geraden ist demnach unabhängig von der Größe der $\Delta \lg E$, deren Betrag für den vorliegenden Zweck unbekannt sein kann, aber konstant bleiben muß. Daher konnte ein Mittelwert von ($\Phi - 1$) berechnet werden, mit Hilfe dessen die den verschiedenen $\Delta \lg E$, $\Delta \lg E'$, ... entsprechenden Ordinatenabschnitte ΔA , $\Delta A'$... korrigiert wurden. Zählt man nun zu den ΔS -Werten die zugehörigen Differenzen $a' = (\Delta A - \Delta A')$, $a'' = (\Delta A - \Delta A'')$, ... hinzu, so werden die zu den gemessenen ΔD -Werten gehörigen ΔS -Werte in den Bereich der Geraden für $\Delta \lg E = 0,6$ „aufgeschoben“ und die Anzahl der Punkte zur Festlegung dieser Geraden vermehrt. Aus Gl. (6) folgt nämlich wegen der Proportionalität zwischen ΔA und $\Delta \lg E$ und $\Delta A'$ und $\Delta \lg E'$ mit $a' = (\Delta A - \Delta A')$ usw.

$$\Delta S = \Delta S' + a' = \Delta A' + a' - (\Phi - 1) \Delta D. \quad (8)$$

Mit allen den direkt gemessenen und den durch „Aufschiebung“ erhaltenen Punkten wurden die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse erhalten.

3. Messungen und Diskussion der Ergebnisse

Als erste wurde die Plattensorte Perutz „Spektral-Blau-450“ untersucht, und zwar für zwei Entwicklungsarten mit Agfa-Rodinal-Entwickler, der einmal nach dem Vorschlag der Agfa als „Einmalentwickler“ in der Verdünnung 1:80 bei einer Entwicklungszeit von 16 min verwendet wurde und zweitens in der Normal-Verdünnung 1:20 bei einer Entwicklungsdauer von 4 min. Die länger dauernde Behandlung mit der stark verdünnten Lösung hatte bei spektrochemischen Analysen reproduzierbarere Ergebnisse mit geringeren Streuungen ergeben und wurde daher trotz des erhöhten Zeitaufwandes bevorzugt verwendet. Die mit dem „Einmalentwickler“ erhaltenen Ergebnisse sind in dem oberen Teil der Abb. 1 wiedergegeben und werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

für $\lambda = 365 \text{ nm}$

$$\Delta S = (1,113 \pm 0,009) - (0,263 \pm 0,030) \Delta D, \\ (0,01 \leq D \leq 0,95),$$

für $\lambda = 302 \text{ nm}$

$$\Delta S = (0,972 \pm 0,010) - (0,508 \pm 0,029) \Delta D, \\ (0,01 \leq D \leq 1,50),$$

¹ CANDLER [1] verwendet zwei Stufensektoren mit $\Delta \lg E = 0,1$ bzw. $0,3$.

² Die Wellenlängen der einzelnen Linien sind: Bei 365 nm 3663,3/3662,8 Å, 3654,8 Å und 3650,2 Å, bei 302 nm 3027,5 Å, 3023,5 Å und 3021,5 Å, bei 265 nm 2655,1 Å, 2653,7 Å und 2652,0 Å.

für $\lambda = 265$

$$\Delta S = (0,942 \pm 0,015) - (0,492 \pm 0,047) \Delta D,$$

$$(0,05 \leq D \leq 0,95).$$

Um die Reproduzierbarkeit der Auswertung zu prüfen, wurden nach Beendigung der gesamten Auswertungsarbeit die Platten erneut unter das Auswertegerät gelegt und für $\lambda = 365$ nm gemessen. Die Punkte der

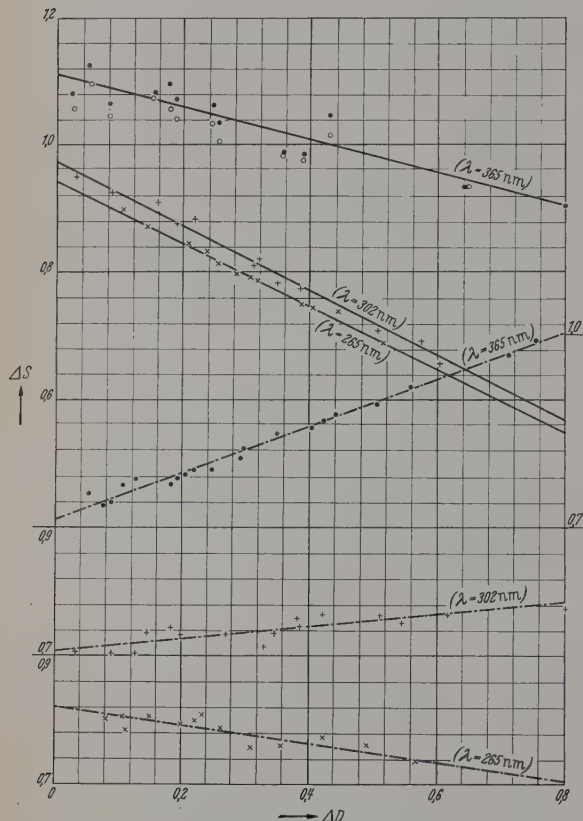


Abb. 1. ΔS in Abhängigkeit von ΔD an drei Wellenlängen ($\lambda = 365$ nm ... 1. Messung, $\circ\circ\circ$ 2. Messung; $\lambda = 302$ nm $+++$; $\lambda = 265$ nm $\times\times\times$ für Perutz „Spektral-Blau-450“ — und Ilford „Q 1“ - - - -)

zweiten Messung sind gleichfalls in Abb. 1 eingetragen, und die durch sie gelegte Gerade wird durch die Gleichung

$$\Delta S = (1,081 \pm 0,009) - (0,224 \pm 0,029) \Delta D$$

dargestellt. Die Übereinstimmung ist für den vorliegenden Zweck befriedigend; die Abweichung beträgt bei dem Ordinatenabschnitt ΔA 3 %, bei der Steigung ($\Phi - 1$) 15 % und bei Φ selbst also 2 %.

Bei der kürzeren Entwicklungszeit mit dem konzentrierteren Entwickler¹ wurden etwas andere Zahlenwerte für die Konstanten der wahrscheinlichsten Geraden gefunden:

für $\lambda = 365$ nm

$$\Delta S = (1,142 \pm 0,011) - (0,299 \pm 0,026) \Delta D,$$

$$(0,01 \leq D \leq 1,2),$$

¹ Das Produkt aus Entwicklerkonzentration und Entwicklungszeit ist in beiden Fällen gleich.

für $\lambda = 302$ nm

$$\Delta S = (1,080 \pm 0,017) - (0,641 \pm 0,045) \Delta D$$

$$(0,006 \leq D \leq 1,4),$$

für $\lambda = 265$ nm

$$\Delta S = (1,040 \pm 0,010) - (0,581 \pm 0,030) \Delta D$$

$$(0,025 \leq D \leq 0,9).$$

Ferner wurde die gelatinearme Plattensorte Ilford „Q 1“ untersucht, die speziell für kernphysikalische Untersuchungen und für Aufnahmen im Schumann-Gebiet geeignet ist. Da sich bei der Schaukelentwicklung die Schicht häufig von der Glasunterlage ablöste, wurde der Plattenrand auf der Schichtseite vor dem Einlegen in die Kassette ganz dünn mit einem Lack, wie Zaponlack oder Repolisan bestrichen. Danach wurde kein Kräuseln oder gar Ablösen der Schicht am Plattenrand beobachtet. Die gelatinearme Ilford „Q 1“ Platte wurde nicht nur wegen ihrer Verwendung im Schumann-Gebiet untersucht, sondern auch der von CANDLER [1] geäußerten Vermutung wegen, daß die Wellenlängenabhängigkeit von Φ mit der Absorption der Gelatine für die Strahlung der betreffenden Wellenlänge parallel liefe, und der Φ daher „Gelatinefaktor“ nennt.

Die „Q 1“-Platten wurden 4 min in Rodinal 1:20 bei 20° C entwickelt, $\frac{1}{2}$ min im Eisessigbad gespült, 4 min fixiert, 10 min in fließendem Wasser gewässert und nach Abspritzen mit destilliertem Wasser im Trockenschrank bei 30° C getrocknet. Sie waren völlig schleierfrei und ziemlich feinkörnig. Die höchste, noch verwendbare Schwärzung lag bei 1,0; oberhalb davon nahm die Steilheit der $D = f(\lg E)$ -Kurve (normalen Schwärzungskurve) wieder ab. Die Ergebnisse an dieser Plattensorte sind im unteren Teil der Abb. 1 dargestellt. Die Beziehung zwischen ΔS und ΔD lautet hier:

für $\lambda = 365$ nm

$$\Delta S = (0,714 \pm 0,004) + (0,360 \pm 0,010) \Delta D,$$

$$(0,03 \leq D \leq 1,1),$$

für $\lambda = 302$ nm

$$\Delta S = (0,708 \pm 0,006) + (0,092 \pm 0,016) \Delta D,$$

$$(0,025 \leq D \leq 0,95),$$

für $\lambda = 265$ nm

$$\Delta S = (0,822 \pm 0,006) - (0,148 \pm 0,020) \Delta D,$$

$$(0,065 \leq D \leq 0,95).$$

Aus den erhaltenen 9 Werten von ΔA wurden nach Gl. (7) mit $\Delta \lg E = 0,602$ die Werte von Π und damit γ_∞ aus der Beziehung

$$\frac{\Delta D}{\Delta \lg E} = \gamma_\infty = \frac{\Pi}{\Phi} \quad (8)$$

berechnet, die aus den Gln. (6) und (7) für große Werte von D folgt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 (Spalte 2 und 3) zusammengestellt.

Um die Berechtigung der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen ΔS und ΔD zu prüfen, wurde für alle neun Geraden der Korrelationsfaktor k berechnet. Er ist in Spalte 4 der Tabelle 2 angegeben. Nur für den Fall, daß die Punkte genau auf einer

Tabelle 2. Abhängigkeit der Transformationsfaktoren Φ und Π und des Kontrastfaktors γ_∞ von der Plattensorte und den Entwicklungsbedingungen an drei Wellenlängen, sowie Korrelationskonstante k . Steigung Π^* der Seidel-Transformation aus dem der kleinsten gemessenen Schwärzungsdifferenz ΔD_{\min} entsprechenden ΔS^* berechnet

Plattensorte und Entwicklung	λ [nm]	1 Φ	2 Π	3 γ_∞	4 k	5 ΔD_{\min}	6 ΔS^*	7 Π^*
Perutz „Spektral-Blau-450“; Rodinal 1:80, 16 min	365 (1. Messung)	1,263	$1,849 \pm 0,015$	1,464	0,78	0,024	1,079	1,80
	365 (2. Messung)	1,224	$1,796 \pm 0,015$	1,467	0,75	0,026	1,055	1,76
	302	1,508	$1,615 \pm 0,017$	1,071	0,93	0,031	0,949	1,58
	265	1,492	$1,565 \pm 0,025$	1,049	0,71	0,106	0,898	1,50
„Spektral-Blau-450“; Rodinal 1:20, 4 min	365	1,299	$1,897 \pm 0,018$	1,460	0,90	0,037	1,155	1,92
	302	1,641	$1,794 \pm 0,028$	1,093	0,94	0,017	1,080	1,79
	265	1,581	$1,727 \pm 0,017$	1,092	0,96	0,068	1,015	1,68
Ilford „Q 1“; Rodinal 1:20, 4 min	365	0,640	$1,186 \pm 0,007$	1,853	0,97	0,053	0,756	1,26
	302	0,908	$1,176 \pm 0,010$	1,295	0,65	0,033	0,707	1,18
	265	1,148	$1,365 \pm 0,010$	1,189	0,78	0,078	0,793	1,32

Geraden liegen, ist er 1; da sie jedoch mit Meß- und Abrundungsfehlern behaftet sind, ist er kleiner als 1. Für die Perutz „Spektral-Blau-450“-Platte und an der Wellenlänge 365 nm für die Ilford „Q 1“-Platte ist demnach die obige Annahme zulässig, an den Wellenlängen 302 nm und 265 nm erscheint sie jedoch bei der „Q 1“-Platte zweifelhaft. Sie dürfte aber auch in diesen beiden Fällen zutreffen, wenn man den hier sehr großen relativen Fehler (14 bzw. 17%) bei der Steigung ($\Phi - 1$) der Geraden berücksichtigt, der durch die Kleinheit von ($\Phi - 1$) bedingt ist, während die absolute Größe der mittleren Fehler fast unverändert geblieben ist. Aus den dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß die Steigung Π der Δ -Transformation unter den hier gewählten Bedingungen nicht wie von CANDLER [1] gefunden wellenlängenunabhängig ist, wenn auch die Π -Werte bei der „Spektral-Blau-450“-Platte für stark verdünnten Entwickler und verlängerter Entwicklungszeit an den Wellenlängen 302 und 265 nm, bei der „Q 1“-Platte an den Wellenlängen 365 und 302 nm praktisch übereinstimmen und sich bei Normalentwicklung der „Spektral-Blau-450“ für die drei Wellenlängen nur wenig unterscheiden. Wie in der Einleitung — vgl. Gl. (5a) — dargelegt, kann für geringe Schwärzungen die Δ - durch die Seidel-Transformation ersetzt werden, so daß gilt:

$$\lim_{\Delta D \rightarrow 0} \frac{\Pi}{\Delta \lg E} = \Pi^* = \frac{\Delta S}{\Delta \lg E} \quad (9)$$

In den Spalten 5, 6 und 7 der Tabelle 2 sind die kleinsten gemessenen Schwärzungsdifferenzen ΔD_{\min} , die zugehörigen Differenzen der Seidel-Transformation ΔS^* und die damit aus Gl. (9) folgenden Steigungen Π^* angegeben. Die Π - und Π^* -Werte und ihr Gang stimmen praktisch überein, wodurch bewiesen wird, daß die Steigung der Δ -Transformation im wesentlichen durch den „Fuß“ der Schwärzungskurve bestimmt wird. Da nach den Untersuchungen von CUENAT [7] der Rodinal-Entwickler bereits nahe der Schwelle einen steiler ansteigenden „Fuß“ als andere Entwickler ergibt, so sollte er geringe Unterschiede in den

Emulsionseigenschaften hervorheben, während Entwickler, die einen langen „Durchhang“ mit sehr kleiner Steilheit in Schwellennähe ergeben, gerade die gegen-teilige Wirkung haben. Damit wäre qualitativ der Unterschied der Ergebnisse von CANDLER [1] und der Ergebnisse der Verfasser zu erklären. Außerdem können bei CANDLER durch die kleineren $\Delta \lg E$ kleine Unterschiede in den Δ -Werten durch die Streuung der Meßpunkte verschleiert werden, zumal er nicht mitteilt, ob die Ordinatenabschnitte durch Zeichnung oder Rechnung erhalten wurden, und wie groß die mittleren Fehler sind.

Bemerkenswert ist ferner die Zunahme von Φ (Gelatinefaktor) und die Abnahme des Kontrastfaktors γ_∞ in allen drei Fällen, besonders auch bei der gelatinearmen „Q 1“-Emulsion, mit abnehmender Wellenlänge. Untersuchungen über das Verhalten der „Q 1“-Platten im Schumann-Gebiet sind in Vorbereitung und werden zu gegebener Zeit veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Einleitend werden die Eigenschaften der Δ -Transformation diskutiert. Dann werden Messungen der Steigung Π der Δ -Transformation an Perutz „Spektral-Blau-450“ und Ilford „Q 1“-Platten bei Entwicklung mit Agfa-Rodinal mitgeteilt und diskutiert. Die von CANDLER [1] gefundene Unabhängigkeit der Steigung von der Wellenlänge konnte nicht bestätigt werden.

Literatur: [1] CANDLER, C.: Spectrochim. Acta 8, 262 (1956). — [2] KAISER, H.: Spectrochim. Acta 3, 159 (1947–1949). — [3] KAISER, H.: Spectrochim. Acta 2, 1 (1941–1944). — HONERJÄGER-SOHN, M., u. H. KAISER: Spectrochim. Acta 2, 396 (1941–1944). — [4] BAKER, E.A.: J. Photogr. Sci. 5, 94 (1957). — [5] LANG, K.: Microchim. Acta 43, 278 (1955). — [6] HÜBNER, H.-J.: Im Druck. — [7] CUENAT, J.: Z. wiss. Photogr. 32, 268 (1934).

Dr. phil. HANS-JOACHIM HÜBNER,
Braunschweig, Bundesallee 100,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Dr. techn. HITOSHI OHZU,
Institut of Applied Physics, Waseda University, Tokio

Sichtbarmachung der Knotenlinien und Messung der Amplituden an schwingenden Metallplatten mit Hilfe des Interferenzmikroskops

Von EGON PFENDE

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. August 1959)

In der folgenden vorläufigen Mitteilung wird über einige experimentelle Ergebnisse eines Verfahrens berichtet, das sich bei der Abstimmung mechanischer Resonatoren elektromechanischer Bandfilter zur Sichtbarmachung der Schwingungsformen eignet und gleich-

Resonatorplatten konnten gleichzeitig deren Schwingungsamplituden interferometrisch gemessen werden. Die Notwendigkeit eines solchen Verfahrens bestand

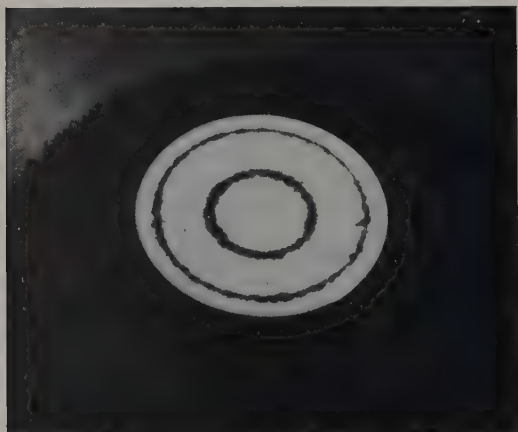


Abb. 1



Abb. 3



Abb. 2



Abb. 4

Abb. 1—4. Kreisförmige Platte aus Rein-Al 99,5%. Wärmebehandlung des Al: 1 Std Salzbad 550°C, Abkühlung an Luft. Platten-Durchmesser: 13,5 mm, Platten-Dicke: 2,5 mm. 327,740 kHz, $T = 21,2^\circ\text{C}$, Abb. 2: Ruhezustand

zeitig die Messung der Schwingungsamplitude ohne Anwendung eines Stroboskops gestattet.

Bei experimentellen Untersuchungen an elektromechanischen Bandfiltern wurden verschiedene Plattenschwingungen mit einem Interferenzmikroskop beobachtet und photographiert. Außer der Sichtbarmachung der Knotenlinien bei Querschwingungen der

um so mehr, als die bekannte Methode der „Klangfiguren“ nach CHLADNI [1] zwar die Schwingungsformen schwingender Scheiben gut sichtbar macht, aber keine Möglichkeit bietet, die Resonanzfrequenz des Schwingers sehr genau zu bestimmen. Haben sich die Sandkörner einmal in der Form eines Knotenkreises geordnet, so ist in näherer Umgebung der Resonanz-

stelle beim Durchstimmen des Generators keine kontinuierliche Änderung des Knotenkreises mehr zu beobachten. Diese eigene Beobachtung an schwingenden Metallplatten deckt sich mit einer früheren Feststellung am Quarz [2].

In der Literatur und in sonstigen Mitteilungen von Lieferfirmen für elektromechanische Filter [3] haben wir keine Angabe darüber gefunden, wie diese Firmen die von ihnen benutzten Schwingkörper in der Form kreisförmiger Scheiben abgleichen. Schon lange bekannt ist das Verfahren von DYE [4], mittels einer optischen Interferometeranordnung das Verhalten schwingender Quarzoberflächen zu untersuchen. Es lag daher nahe, dieses Verfahren auch auf schwingende, polierte, metallische Oberflächen kleiner Abmessungen anzuwenden. Hierfür gut brauchbare Interferenzmikroskope [5] sind seit längerer Zeit käuflich. Bei den bekannten Verfahren wurden die Amplituden schwingender Quarzkristalle interferometrisch mit einem Stroboskop vermessen. Bei der im folgenden behandelten Methode ist hierfür kein Stroboskop erforderlich.

Die von uns untersuchten Kreisplatten, etwa mit den Abmessungen einer Münze, ruhten auf einer elastischen Schaumstoffunterlage und wurden mit Hilfe eines in Plattenmitte angeschweißten axialen Drähtchens über eine kleine Zylinderspule magnetostruktiv zu freien Eigenschwingungen angeregt.

Abb. 1 zeigt zwei konzentrische Knotenkreise auf einer mit 327,740 kHz* schwingenden, kreisförmigen Platte (13,5 mm Durchmesser, Dicke 2,5 mm) aus Reinaluminium (99,5%), die nach CHLADNI durch Aufstreuen von Sand erhalten wurden. Die gleiche Scheibe unter dem Interferenzmikroskop (Interferenz-Flächenprüfer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen i. Wttbg.) ist zunächst ohne Schwingungsanregung in Abb. 2 wiedergegeben. Der optische Strahlengang in diesem Mikroskop entspricht einem Michelson-Interferometer. Als monochromatische Lichtquelle diente eine Thalliumlampe ($\lambda = 0,54 \mu\text{m}$). Bei Erregung in der oben angeführten Resonanzfrequenz werden entsprechend Abb. 1 die konzentrischen Knotenkreise sichtbar (Abb. 3). In der Umgebung der Knotenkreise bleiben die Interferenzstreifen scharf, während sie an Stellen mit merklichen Schwingungsamplituden mehr oder weniger verwaschen erscheinen. Zum Beweis, daß es sich hierbei tatsächlich um die gleichen Knotenkreise wie bei Abb. 1 handelt, wurde zusätzlich feiner Sand auf die Scheibenoberfläche gestreut (Abb. 4). Beim Verstimmen des HF-Generators in der Umgebung der Resonanzfrequenz verändert sich das mit Hilfe des Interferenzmikroskops erhaltene Schwingungsbild kontinuierlich und ermöglicht so ein eindeutiges Auffinden der Resonanzfrequenz bei größter Konzentration der Knotenkreise im Interferenzbild. Bei der Beurteilung unserer Aufnahmen ist zu berücksichtigen, daß keine hochwertige Politur der Schwingplatten, sondern nur einfache Handpolitur mit Diamantpulver angewandt wurde.

Daß sich dieses Verfahren auch zur Ermittlung der Schwingungsamplitude eignet, sollen die folgenden Abbildungen deutlich machen. Abb. 5 zeigt eine kreisförmige Platte (21 mm Durchmesser, Dicke $3,425 \pm 0,001 \text{ mm}$) aus der NiCu-Legierung „MONEL“

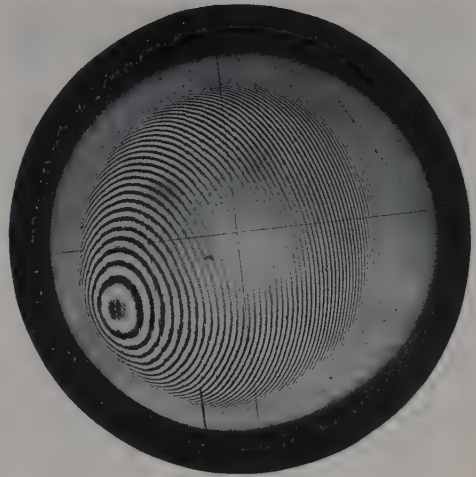


Abb. 5

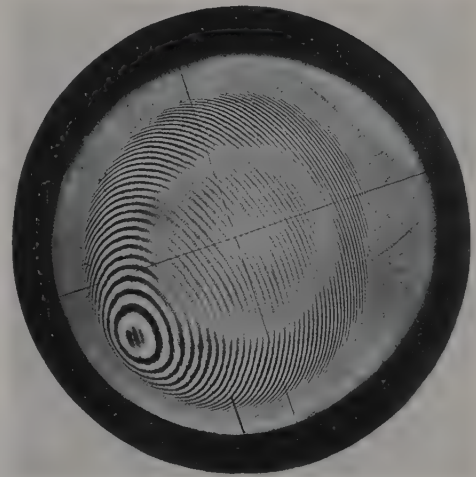


Abb. 6

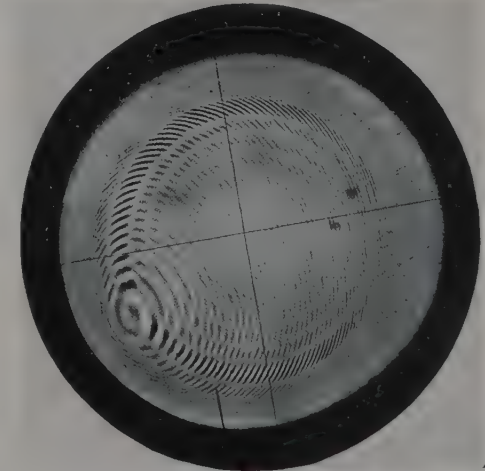


Abb. 7

Abb. 5—7. Kreisförmige Platte aus der Ni-Cu-Legierung Monel (etwa 67% Ni, 33% Cu). Platten-Durchmesser: 21 mm, Platten-Dicke: $3,424 \pm 0,001 \text{ mm}$ 51,010 kHz, $T = 21,5^\circ \text{C}$

* Dekadische Frequenzmeßanlage der Firma Rohde und Schwarz, München, mit Quarznormal.

(etwa 67% Ni, 33% Cu). Die Schwingungsanregung ist nur schwach, denn nur in Scheibenmitte sind die Interferenzstreifen verwaschen. Bei Abb. 6, wo die Scheibe heftiger als in Abb. 5 schwingt, erkennt man bereits deutlich einen Knotenkreis. Die Resonanzfrequenz betrug dabei 51,010 kHz. In diesem Knotenkreis ist ein weiterer Kreis ohne Interferenzlinien sichtbar. Die Interferenzlinien in der Scheibenmitte sind weniger kontrastreich (schwarz-weiß) als in dem Knotenkreis. Abb. 7 zeigt die gleiche Scheibe bei starker Schwingungsanregung mit sieben zusätzlichen

Aus den hier gezeigten Aufnahmen kann man auf diese Weise grundsätzlich ein Augenblicksbild der Scheibendurchbiegung bei Querschwingungen quantitativ entnehmen. Abb. 7 entspricht beispielsweise einer doppelten Amplitude von $5 \cdot \frac{\lambda}{2} = 5 \cdot 0,27 \mu\text{m} = 1,35 \mu\text{m}$, also einer Schwingungsweite von $0,675 \mu\text{m}$.

Daß man bei diesem Meßverfahren für die Ausschlagsweiten auf ein Stroboskop verzichten kann, ist besonders bei den sehr hohen Frequenzen der heute handelsüblichen elektromechanischen Bandfilter (bis $> 500 \text{ kHz}$) vorteilhaft. Die hier beschriebene Meßmethode ist außerdem sehr aufschlußreich bei der Entwicklung von elektromechanischen Bandfiltern, weil sie gestattet, die Abhängigkeit der Amplituden von der Erregungsfrequenz in einfacher Weise zu messen, also auch die Dämpfung, deren Amplitudenabhängigkeit und die Amplitudenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls. Außer für Eigenschwingungen eignet sich diese Meßmethode aber auch für irgendwelche Schwingungen, die sich auf eine Beobachtungsmembran oder -Blattfeder als Meßorgan übertragen lassen [6].

Zusammenfassung

Mit einem handelsüblichen Interferenzmikroskop nach dem Michelson-Prinzip werden freie Querschwingungen von metallischen Kreisplatten ohne Stroboskop beobachtet. Aus den Photoaufnahmen lassen sich nicht nur die Knotenlinien, sondern auch die Amplituden der Plattenschwingungen über die gesamte Oberfläche hin quantitativ ermitteln.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. MARTIN KERSTEN für den Hinweis auf die hier benutzte Methode zur Auswertung der Interferenzbilder für die Bestimmung der Ausschlagsweiten ohne Stroboskop und für viele Diskussionen. Dem Laboratorium für Werkzeugmaschinen und Betriebslehre (Prof. Dr.-Ing. HERWART OPITZ) danke ich für die Überlassung des Zeiss-Interferenzflächenprüfers, dem Institut Dr. Ing. REINHARD STRAUMANN AG., Waldenburg (Schweiz) für die Überlassung von Werkstoffproben und die bereitwillige Unterstützung mit präzisionsmechanischen Vorarbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die große Hilfe gedankt, die sie für die Durchführung dieser Untersuchungen leistete.

Literatur: [1] CHLADNI, E.F.F.: Die Akustik. Leipzig: Breitkopf und Härtel 1802. — [2] STRAUBEL, H.: Phys. Z. 894—896 (1933). — [3] DOELZ, M.L., and J.C. HATHAWAY: Electronics März-H., 138—142 (1953). — [4] DYE, W.D.: The modes of vibration of quartz piezoelectric plates as revealed by an Interferometer. Report of the National Phys. Laboratory 1928. — Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A 138, 1—16 (1932). — [5] UHLIG, M.: Das Zeiss-Interferenzmikroskop in der Praxis. Zeiss-Werkzeitschrift 1958, Nr. 30, S. 70 bis 77. — [6] CONRAD, G., u. P. DUFFING: Druckmessungen in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens. ETZ-A, 80, H. 13, 421—425 (1959).

Dipl.-Ing. EGON PFENDE
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik
Rhein.-Westf. Technische Hochschule Aachen

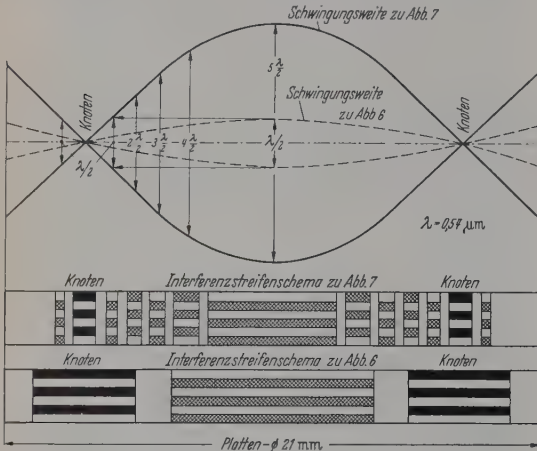


Abb. 8. Quantitative Auswertung der Schwingungszustände nach Abb. 6 und 7

Interferenzkreisen innerhalb und außerhalb des Knotenkreises. In der hier sehr schmalen Knotenkreiszone, die gegenüber Abb. 6 nicht merklich verschoben ist, sind die Interferenzstreifen wieder besonders kontrastreich abgebildet.

Die zusätzlichen Ringe mit weniger kontrastreichen Interferenzstreifen kommen dadurch zustande, daß sich die Platten bei zeitlich sinusförmigen Schwingungen dicht an der oberen und an der unteren Ausschlagsweite relativ länger aufhalten als in der Umgebung des Nulldurchgangs. Infolgedessen sieht man Interferenzstreifen bei allen Radien r_1, r_2, \dots, r_n , wo die doppelte Amplitude gerade $\frac{\lambda}{2}, \lambda, \dots, n \cdot \frac{\lambda}{2}$ ist. Diese Streifen sind gegenüber den Knotenringen weniger kontrastreich, weil sie durch die Zwischenaufhalte der Platten in der Nähe des Nulldurchgangs hin- und hergeschoben werden, ohne daß damit das zeitliche Übergewicht der Scheitellagen unwirksam wird. Außerdem müssen die Interferenzstreifen zweier benachbarter Streifenringe gegenseitig um eine halbe Streifenbreite verschoben sein („auf Luke stehen“), entsprechend der Verschiebung einer Spiegelplatte im Michelson-Interferometer um $\lambda/4$ (vgl. Abb. 8).

Messung rasch veränderlicher Sauerstoffgehalte in Gasgemischen durch die Absorptionsspektroskopie im Schumanngebiet

Von HANS PRUGGER und WOLFGANG ULMER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. August 1959)

Für die Messung des Sauerstoffes in Gasgemischen sind verschiedene physikalisch arbeitende Gasanalysatoren entwickelt worden. Die für bestimmte Fragen, insbesondere in der Medizin aufgestellte Forderung nach einem rasch anzeigendem, zu fortlaufender Registrierung geeignetem Gerät, das relativ einfach gebaut ist und den Sauerstoff möglichst selektiv mißt, ist bei den bekannten Geräten nicht erfüllt.

Die den Paramagnetismus des Sauerstoffs nützenden Geräte arbeiten zwar sehr selektiv, haben aber eine Einstellzeit von 1 bis 2 sec, die bei der Forderung nach fortlaufender Registrierung kaum zu verkürzen ist. Die Trägheit der Anzeige ist bestimmt durch die elektrische Leitfähigkeitsänderung des Heizfadens, dessen Temperatur von der Intensität des „paramagnetischen Windes“ abhängt.

Die mit der spezifischen Wärmeleitfähigkeit der Gase arbeitenden Geräte sind nicht selektiv und wieder nicht rasch genug. Zur Messung der Änderung der Sauerstoffkonzentration, z. B. während eines einzelnen Atemzuges, müssen die Kohlensäure absorbiert und der Wasserdampfdruck konstant gehalten werden. Hierbei treten turbulente Strömungen zwischen der Meßstelle und der Analysenkammer auf. Diese Kautelen gehen auf Kosten einer trägheitsarmen Anzeige, wodurch die Anzeigegeschwindigkeit nicht mehr genügt, um den raschen Änderungen der Sauerstoffkonzentration während eines Einzelatemzuges zu folgen.

Die Messung des Sauerstoffes mit Hilfe von Massenspektrometern ist apparativ sehr aufwendig und nur bei größeren Geräten weitgehend selektiv. Die Forderungen an die Anzeigegeschwindigkeit, die bei 0,15 sec liegen sollte, sind bei diesen Geräten meist erfüllt.

Um eine sowohl trägheitsarme fortlaufende, wie selektive Messung des Sauerstoffs mit einem relativ einfachen Gerät zu ermöglichen, wurden die Bedingungen der Messung des Sauerstoffs durch seine Lichtabsorption im Schumann-Gebiet untersucht. Die Ergebnisse führten zum Aufbau des im folgenden beschriebenen Gerätes. Da das Gerät die vorwiegend von der Medizin gestellten Forderungen erfüllen sollte, wurde besonderer Wert auf eine möglichst geringe Querempfindlichkeit gegen N_2 , CO_2 und H_2O gelegt.

Prinzip der Messung

Es wird die Aufgabe gestellt, einen für die lichtelektrische Messung zugänglichen Spektralbereich zu finden, in dem die Absorption der erwähnten Begleitgase gegenüber O_2 vernachlässigbar klein ist. Das Absorptionsspektrum des O_2 beginnt bei 2000 Å mit den bekannten Schumann-Runge-Banden. Es folgt bei 1750 Å das Dissoziationskontinuum, das bei 1440 Å ein Maximum mit $k = 165 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ erreicht, vgl. Abb. 1. Die Absorption des N_2 läßt sich erst unter 1400 Å nachweisen; das Maximum der ersten Absorptionsbande von CO_2 liegt bei 1500 Å mit $k = 4,7 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Die Querempfindlichkeit für N_2 und CO_2 kann deshalb für Licht über 1400 Å unberücksichtigt bleiben. Ungünstiger liegt die Absorption des Wasserdampfes im Vergleich zum Sauerstoff. Der Partialdruck des H_2O in Luftgemischen erreicht im allgemeinen den Sättigungsdampfdruck, der bei einer

Körpertemperatur von 37° C etwa 47 Torr entspricht. Der Partialdruck des O_2 in der Atemluft schwankt bei gesunden Versuchspersonen zwischen 150 und etwa 75 Torr. Betrachtet man den ungünstigsten Fall, nämlich gleiche Anteile von O_2 und H_2O , so kann man bezüglich der Ultraviolettabsorption zwei Bereiche

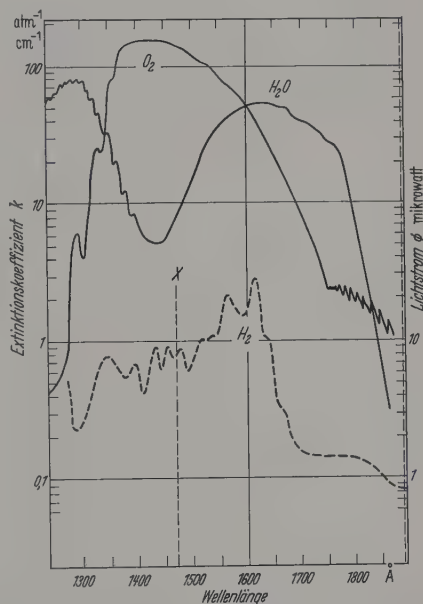


Abb. 1. Dekadischer Extinktionskoeffizient k von Sauerstoff [1] und Wasserdampf [2]; relativer Lichtstrom ϕ einer Xenon- und einer Wasserstoffentladungslampe [4]

unterscheiden. Von 1830 bis 1600 Å absorbiert H_2O mehr als O_2 ; von 1600 bis 1350 Å überwiegt die O_2 -Absorption. Der Bereich über 1830 Å scheidet für analytische Zwecke wegen der geringen Extinktion des O_2 aus, vgl. Abb. 1. Die Literaturwerte für die Extinktionskoeffizienten weichen teilweise voneinander ab. Insbesondere für H_2O liegen neuere lichtelektrische Messungen [3] vor, die eine Aufspaltung der langwelligen Bande in sechs diskrete Maxima zeigen und deren k -Wert druckabhängig ist. Hierbei wurden bei 1600 Å die folgenden k -Werte ermittelt:

H_2O -Druck:	3,15	4,30	8,05	47	Torr
k :	50	42,5	27,0	15	$\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Bei 47 Torr wurde durch Extrapolation $k = 15$ erhalten.

Die Selektion des günstigen Spektralbereichs von 1600 bis 1350 Å läßt sich ohne dispergierende Elemente erreichen, wenn man die Lichtquelle und Photozelle geeignet wählt. Deren spektrale Charakteristiken bewirken dann eine langwellige Begrenzung des Spektralbereiches, da im allgemeinen ein Photostrom dem

Produkt aus Lichtstrom des Strahlers und Empfindlichkeit des Empfängers je Wellenlängenintervall proportional ist. Eine kurzwellige Begrenzung des Spektralbereichs wird durch die Art des Fensters und seine Schichtdicke erreicht.

Wirkungsweise der einzelnen Bauelemente

Lichtquellen: Es eignen sich nur Gasentladungslampen, deren Intensitätsmaximum in den günstigen Spektralbereich fällt. Besonders geeignete Emissionsspektren liefern Gasentladungen von Xenon und Wasserstoff bei niederem Druck, vgl. Abb. 1. Zur Erzeugung der Spektren diente in beiden Fällen eine wassergekühlte Lampe hoher Strahlungsdichte¹, die mit einer Wechselspannung von 1000 V bei einer Leistungsaufnahme von etwa 300 W betrieben wurde. Bei Verwendung einer *Xenonlampe* ist nur die Resonanzlinie bei 1470 Å für die Erzeugung der wirksamen Strahlung verantwortlich. Wir konnten mit Hilfe eines Vakuumspektrographen zeigen, daß unsere Lampe bei einem Fülldruck von 0,5 Torr X im Bereich von 1300 bis 2000 Å nur diese Linie emittiert. Da die längerwelligen Linien vom Empfänger unterdrückt werden, wird der zur Messung gelangende Photostrom durch monochromatisches Licht erzeugt. Bei Verwendung einer *Wasserstofflampe* liefert das Viellinienspektrum des H₂-Moleküls die wirksame Strahlung mit besonders starken Linien bei 1553 und 1608 Å [4]. Bei einem Fülldruck von 1 Torr H₂ erscheint das langwellige Wasserstoffkontinuum relativ schwach und liefert wegen der Unempfindlichkeit der Photozelle in diesem Spektralbereich nur einen kleinen Beitrag zum gesamten Photostrom. Die Absorptionsmessung erfolgt aber polychromatisch, so daß das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr erfüllt ist.

Die Entladungslampen waren mit einem vakuumdicht verkitteten Fenster aus LiF ausgestattet und abgeschmolzen (Kittmaterial: Araldit I heißhärtend bei 180° C). Zur Vermittlung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und Kristalls diente ein dünn ausgedrehter Silbererring.

Eine gewisse technologische Schwierigkeit bereitete die Beseitigung der Verunreinigung in solchen Entladungslampen. In einer Weiterentwicklung wurde das LiF-Fenster durch ein dünn ausgeblasenes Quarzfenster ersetzt. Die Durchlässigkeitsgrenze eines solchen Fensters aus Suprasil liegt bei etwa 1500 Å; bei 1600 Å beträgt die Durchlässigkeit noch über 50%. Das verschmolzene Quarzglasfenster hat den großen Vorteil der Ausheizbarkeit der Entladungslampe.

Photozellen: Zum selektiven Nachweis der kurzwelligen Strahlung eignen sich nur Photozellen mit Kathoden, deren Schwelle des äußeren lichtelektrischen Effekts unterhalb 2000 Å liegt. Entscheidend ist nicht nur eine hohe Austrittsarbeit für Elektronen, sondern auch der spektrale Verlauf der Quantenausbeute. Diese soll für langwelliges Licht möglichst klein sein und erst im Gebiet des günstigen Spektralbereichs steil anwachsen. Dies bedeutet, daß der Oberflächenphotoeffekt klein sein muß gegenüber dem Volumphotoeffekt [7]. Es werden fünf Vakuumphotozellen mit Kathoden aus CuBe, W, Pt, Ag, Ni hergestellt und die Abhängigkeit der Photoströme von der Wellenlänge untersucht.

Die einzelnen Zellen sind in der folgenden Weise aufgebaut: Über der Kathode mit 150 mm² Fläche befindet sich in 3 mm Abstand ein Gitter aus vergoldetem Wolframdraht, das die Funktion einer lichtdurchlässigen Anode hat. Darauf

folgen eine elektrische Abschirmung, die auf dem Potential der Kathode liegt und ein abschließendes Fenster aus LiF bzw. Quarz (Technik wie oben). Die Zellen werden auf 150° C ausgeheizt, mehrere Tage auf 10⁻⁶ Torr gepumpt und abgeschmolzen.

Analysenkammer: In unserer Anordnung bilden die beiden Fenster der Lichtquelle und der Photozelle zusammen mit einem zylindrischen Distanzring den Absorptionsraum, den das zu analysierende Gasgemisch mittels zweier Bohrungen senkrecht zur Zylinderachse durchsetzt. Um turbulente Strömungen zu vermeiden, soll der Gasdurchfluß möglichst klein gehalten werden; andererseits ist aber eine schnelle Gaserneuerung in der Analysenkammer gefordert. Das kritische Flußvolumen V_k ist gegeben durch:

$$V_k = \pi r Z R_k \text{ cm}^3/\text{sec};$$

Z = kinematische Zähigkeit der Luft (0,149 cm²/sec);

R_k = Reynoldssche Zahl (etwa 1160);

r = kleinster Radius des Systems (Drosselstelle mit $r = 1$ mm).

Hieraus ergibt sich $V_k = 54$ cm³/sec. Die Analysenkammer mit $D = 9$ mm Durchmesser und $l = 12$ mm Schichtdicke hat ein Füllvolumen von nur 760 mm³. Wählt man eine Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm³/sec, so ist V_k sicher unterschritten und doch eine Gaserneuerung der Analysenkammer in etwa $1/40$ sec gewährleistet.

Experimentelle Ergebnisse

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde als Lichtquelle eine Wasserstofflampe mit einem dünnen, aufgeschmolzenen Suprasilfenster verwendet. Wie bereits erwähnt, zeichnet sich diese Art der Ausführung durch eine Reihe von technischen Vorzügen aus. Insbesondere brennen die H₂-Lampen mit Oxydkathode sehr konstant und sind unter der Bezeichnung „H 30 S mit Suprasilfenster“ auf dem Markt erhältlich².

Zunächst wurden die Photoströme I_0 der Anordnung bei evakuierter Analysenkammer mit einem Gleichstromverstärker von 2 mA/V Eingangsempfindlichkeit an einem Arbeitswiderstand von 100 Megohm gemessen. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle aufgeführt; die Dunkelströme sind kleiner als 10⁻¹² Amp.

Um die Abhängigkeit des Photostroms vom Sauerstoffdruck zu bestimmen, wurde die Analysenkammer wahlweise mit einem Membran- oder Hg-Vakuummeter verbunden und bei geringer Strömung der Druck variiert. Die auf gleiche I_0 -Werte normierten Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Trägt man die Sauerstoffkonzentration $c = p \cdot l$ als Abszisse und den Logarithmus des Photostroms als Ordinate auf, so erhält man keine Geraden, wie es bei Verwendung von monochromatischem Licht zu erwarten wäre. Die Neigung $d \log I / dp$, die im allgemeinen den Extinktionskoeffizienten k angibt, ist nicht konstant. Mit wachsendem Druck nimmt $d \log I / dp$ ab, weil das kurzwellige Licht immer mehr absorbiert wird, was bei polychromatischer Messung einer Abnahme des effektiven Extinktionskoeffizienten von O₂ k_{eff} gleichkommt. Aus k_{eff} und k kann man eine effektive Wellenlänge der Gesamtstrahlung bestimmen, deren länger und kürzerwellige Anteile je die gleichen Beiträge

¹ Lieferfirma: Heraeus, Hanau, Type SK 130.

² Lieferfirma: Carl Zeiss, Oberkochen/Württemberg.

zum Gesamtphotostrom liefern. Die Kurven verlaufen mit zunehmendem Druck immer flacher bis der Photostrom vom Druck unabhängig wird. Dieser Reststrom I_r im Verhältnis zu I_0 ist ein Maß für die selektive Empfindlichkeit der Photozelle, vgl. Tabelle.

Tabelle

Kathodenmaterial	Photostrom $I_a \cdot 10^{-10}$ Amp	Verhältnis I_r/I_0
CuBe	230	0,48
W	64	0,11
Pt	17	0,21
Ag	8,0	0,34
Ni	3,4	0,44

Vergleicht man die Restströme und mittleren Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Photozellen untereinander, so liegt die Wolframzelle mit $I_r/I_0 = 0,11$ am günstigsten. Dieses Ergebnis bestätigen die spektralen Empfindlichkeitskurven von HINTEREGGER und WATANABE [5], die mit monochromatischem Licht bestimmt wurden. Integriert man graphisch über das Produkt der spektralen Empfindlichkeit von Wolfram und die absolute Intensitätsverteilung einer H_2 -Entladung [4], so läßt sich zeigen, daß den Reststrom von 11% eine längerwellige Strahlung als 2000 Å erzeugt. Da H_2O und O_2 kürzerwellig als 2000 Å absorbieren, ist I_r konstant und kann auskompensiert werden.

Andererseits ist ein steiler Abfall von I über einen größeren Druckbereich von entscheidender Bedeutung, da λ_{eff} zur Vermeidung der H_2O -Absorption möglichst kurzwellig liegen soll. Für die Wolframzelle ergibt sich aus der Abfallkurve im oberen Teil bis $c = 5$ Torr cm

$$k_{O_2} = 58 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \lambda_{eff} = 1600 \text{ Å.}$$

Die Querempfindlichkeit von H_2O müßte unter Verwendung des extrapolierten Wertes $k_{H_2O} = 15 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einem Partialdruckverhältnis $p_{H_2O}:p_{O_2} = 1:3$ etwa 8,6% betragen. Unsere Versuche mit feuchtem und getrocknetem Sauerstoff haben aber eine Querempfindlichkeit von weniger als 3% ergeben. Die geringe Empfindlichkeit der Anordnung für H_2O findet ihre Erklärung, wenn man den konstanten Reststrom I_r/I_0 von den Abfallkurven subtrahiert. Es ergibt sich dann für die Wolframzelle bis zu $c = 15$ Torr cm eine Gerade, aus deren Neigung $k_{O_2} = 65 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = 1580 \text{ Å}$ bestimmt werden. Bei dieser Wellenlänge berechnet sich die Querempfindlichkeit für H_2O zu 3,4%. Zur vollständigen Ausschaltung derselben haben sich kleine, mit LINDES Molekularsieben gefüllte Trockenröhrchen bewährt, die keine Verminderung der Anzeigegeschwindigkeit hervorrufen.

Die monochromatisierende Wirkung der Anordnung für eine Strahlung von 1580 Å hat einen weiteren Vorteil. Für die Anästhesie ist es wichtig, Stickoxydul (N_2O) der Luft als Narkosegas beizumischen. Gerade von 1550 bis 1660 Å hat N_2O ein Minimum der Absorption mit $k_{N_2O} = 9 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wodurch keine Querempfindlichkeit für N_2O entsteht [6].

Es bleibt noch zu erwähnen, daß eine Nebelbildung oder Kondensation von H_2O in der Analysenkammer unbedingt vermieden werden muß. Die Absorptionskammer wird deshalb auf etwa 40° C. aufgeheizt.

Meßgenauigkeit und Anzeigegeschwindigkeit

In Abb. 3 ist eine Eichkurve zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in atmosphärischen Gasgemischen angegeben. Der Photostrom für Zimmerluft ist hierbei

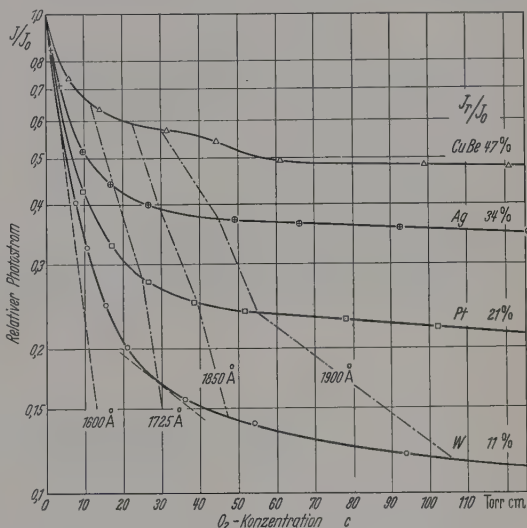


Abb. 2. Abhängigkeit des relativen Photostroms I/I_0 vom Sauerstoffdruck bei 1 cm Schichtdicke für verschiedene Vakuumphotozellen; relativer Reststrom I_r/I_0 in Prozent und effektive Wellenlänge in Å

auf Null kompensiert. Man erhält die einzelnen Meßpunkte entweder durch Variation des Kammerdrucks oder durch Messung verschiedener O_2 -Gemische bei konstantem Druck.

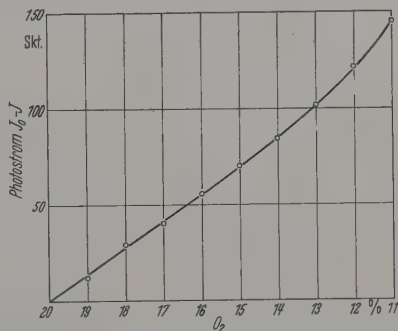


Abb. 3. Eichkurve zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Prozent von atmosphärischer Luft; I_0 ist auskompensiert; $c = 30$ Torr cm

Eine Grenze der Meßgenauigkeit ist bei unserem Laboraufbau durch zeitliche Schwankungen des Kammerdrucks von $30 \text{ Torr} \pm 0,5 \text{ Torr}$ und der Strahlungsintensität gegeben und beträgt bei wiederholten Nacheichungen 2 bis 3% des Endwertes. Es besteht aber keine prinzipielle Schwierigkeit bei normalem Luftdruck zu messen, wenn man eine optische Schichtdicke $l = 0,7 \text{ mm}$ verwendet, und die Schwankungen der Lampe durch ein Doppelstrahlverfahren auszuscheiden. Die Schwankungen sind hierdurch sicher unter 1% des Endausschlags zu bringen.

Die Anzeigegeschwindigkeit des im Laboraufbau verwendeten Gerätes betrug 0,15 sec. Die Begrenzung der Anzeigegeschwindigkeit liegt vor allem in

der Trägheit des Verstärkerteiles. Durch die Verwendung eines besseren Verstärkers und einer in ihren Abmessungen kleineren Analysenkammer läßt sich die Einstellzeit des Gerätes sicher noch wesentlich verbessern.

Zusammenfassung

Es werden die Bedingungen beschrieben, die durch Absorptionsspektroskopie im Schumann-Gebiet den Aufbau eines Gerätes zur Messung des Sauerstoffs in Gasgemischen ermöglichten. In dem beschriebenen Aufbau besteht N_2 , CO_2 und N_2O gegenüber keine Querempfindlichkeit; H_2O gegenüber läßt sich die Querempfindlichkeit sehr klein halten und durch geeignete Maßnahmen ausschalten.

Die Meßgenauigkeit läßt sich auf Abweichungen von unter 1% vom Endausschlag bringen, die Anzeigegeschwindigkeit kann unter 0,1 sec gehalten werden.

Das Gerät ist auf Grund seiner Eigenschaften geeignet, rasche Änderungen von O_2 -Konzentrationen in Gasgemischen fortlaufend zu registrieren.

Für die Anregung und Förderung dieser Arbeit möchten wir Professor G. SCHEIBE vielmals danken, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung der notwendigen Mittel.

Literatur: [1] WATANABE, K., E. INN and M. ZELLIKOFF: J. Chem. Phys. **21**, 1026 (1953). — [2] WATANABE, K., and M. ZELLIKOFF: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 753 (1953). — [3] JOHANNIN-GILLES, A.: Thèses 1956, Paris, Fac. Sci. — [4] PARKER, D., and C. LOCK: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 699 (1951). — [5] HINTEREGGER, H., and K. WATANABE: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 604 (1953). — [6] GRANIER-MAYENCE, J.: J. Phys. Radium **15**, 423 (1954). — [7] WALKER, W., O. RUSTIGI and G. WEISSLER: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 471 (1959).

Dipl.-Phys. Dr. HANS PRUGGER
Physikalisch-Chemisches Institut der TH München,
Dr. med. WOLFGANG ULMER
Medizinische Universitätsklinik Heidelberg

Investigations on the Working of a Palladium—Pirani gauge

By P.K. DUTT and S.K. MUKHERJEE

With 5 figures in the text

(Received 9. Mai 1959)

1. Introduction

The region of operation for conventional Pirani gauges lies between about 1 mm Hg above which the gas conductivity tends to become independent of pressure variations and about 1×10^{-3} mm Hg or slightly less below which the conductivity becomes very small. As this covers the range of vacuum obtained by mechanical pumps in most of the vacuum systems, these gauges are particularly suitable for leak detection in these regions.

We have constructed a palladium-sealed Pirani gauge which is sensitive to hydrogen gas only with an idea that this might be convenient as a leak detector in the above pressure range with hydrogen as probe gas and the gauge itself on the backing side of the vacuum system. It may be mentioned that hydrogen gas has a very high conductivity, several times higher than most other gases and as a probe gas it can diffuse into the vacuum system at a very fast rate [1]. But there are other considerations also, which we have tried to elaborate in this present experimental paper.

For studying its leak detecting abilities with hydrogen as a probe gas one important aspect is the existence of a pressure "threshold" below which hydrogen cannot penetrate through the palladium barrier.

The diffusion of hydrogen through a palladium sheet can be represented by an equation [2]¹, viz.

$$q' = \frac{K_0}{d} \sqrt{p} \varepsilon^{-\frac{b_0}{T}} \quad (1)$$

where

q' = the rate at which the gas diffuses per sq. cm, measured in atm-cc/sec,

d = thickness of the metal sheet in mm,

p = pressure in mm at the surface into which the gas penetrates,

K_0 = a characteristic constant for the gas-metal system,

$b_0 = E_0/2R$, E_0 being the heat of diffusion in g -calories per mole and R_0 the gas-const. expressed in calories,

T = temperature of the palladium metal in degrees Kelvin.

This equation involving a \sqrt{p} law for diffusion rate has been verified experimentally around atmospheric or higher pressure. But at low pressures, there is a marked deviation from this law.

So SMITHELLS and RANSLEY [3] have modified the above expression with the help of the LANGMUIR's adsorption isotherm for hydrogen impinging on a palladium surface. This is given by

$$q' = \frac{K_0}{d} \varepsilon^{-\frac{b_0}{T}} \sqrt{p} \cdot \left(\frac{\sqrt{c p}}{1 + \sqrt{c p}} \right) \quad (2)$$

where c is constant for a particular gas-metal system.

At low pressure, in the region of microns in which we are interested for a leak-detecting device no comprehensive data is available in the existing literature.

When the pressure is low the above equation can be simplified as,

$$q' = K p, \quad (3)$$

K being a constant at a particular temperature for the gas-metal system. The purpose of our experiment was also to roughly verify the law. The unit of the measured q ($= q' \times$ diffusing area) was taken as liter-microns/sec for convenience.

It was earlier reported by BORELUS and LINDBLOM [4] that at pressures around a millimeter there is a "pressure threshold" below which hydrogen cannot

¹ According to a recent publication by P.A. SILBERG and C.H. BACHMAN the flow rate is found insensitive to palladium wall thickness. J. Chem. Phys. **29**, 777 (1958).

penetrate through palladium. But SMITHELLS and RANSLEY did not find any evidence about its existence. It has, however, been mentioned in the literature [5] that hot palladium surface oxidises hydrogen catalytically in presence of excess oxygen. Also [6], palladium charged with hydrogen in contact with oxygen and water can convert N_2 into NH_4NO_2 . So in presence of residual air-background due to overall leaks in the vacuum systems there might exist a "pressure threshold" for the hydrogen gas which has been probed into through a small "unknown leak" for the leak detection purpose. If the leak probed into is sufficiently small the probe gas pressure developed in the vacuum system might be less than the "threshold" and thus it cannot at all penetrate through the palladium barrier to be recorded by the detector gauge. These are the main considerations behind our present experiment. Observations have also been made on the conversion factors for hydrogen and deuterium gases.

Before going into details of the operational characteristics viz. pressure calibration, stability, reproducibility and conversion factors for different gases, etc., it is convenient to look into the basic theory of operation of the conductivity gauges.

The gauge being a Pirani-type, its working depends on the change in resistance of an electrically heated tungsten wire in a rarified gas, whose thermal conductivity varies with pressure. The change in resistance of the tungsten wire having high temperature coefficient, is measured in a Wheatstone-bridge circuit. The upper pressure limit of operation is denoted by the conductivity of the gas becoming almost independent of pressure above about 1 mm Hg pressure. There is, however, no theoretical lower limit of operation, though it is seldom possible to go below 10^{-3} mm Hg pressure in practice. The reasons for this are:

The heat is dissipated from the wire in three ways; viz.

(1) By radiation, (2) by the gas molecules colliding with it, and (3) by thermal conduction to the supports and lead-in wires (end losses).

1. The radiation loss can be represented by

$$E_R = 5.67 \times 10^{-12} (\epsilon_1 T_1^4 - \epsilon_2 T_2^4) \text{ Watts/cm}^2,$$

where E_R is the energy radiated per unit area of the hot surface per second, T_1, T_2 are the absolute temperatures of the hot wire surface and the cold surface of the gauge envelope, and ϵ_1, ϵ_2 are the emissivity of radiation for the above two surfaces respectively. For good sensitivity, to minimise energy loss the filament surface should be bright. This energy loss is independent of pressure.

2. The energy loss per unit area of the hot surface per second by gas conduction at low pressures, when the mean-free-path is greater than the distance between the hot and the cold surfaces, is given by [7]

$$E_K = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{2-\alpha} A_M \cdot P_\mu \cdot \sqrt{\frac{273 \cdot 2}{T_1}} (T_1 - T_2) \text{ watts/cm}^2,$$

where

α = accommodation coefficient;

P_μ = pressure in microns;

T_1 and T_2 are temperatures of the hot and the cold surfaces respectively in degrees Kelvin;

A_M = free-molecule heat conductivity in watts/cm² at 273.2 °K

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) \cdot \sqrt{\frac{R_0}{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{M \cdot (273 \cdot 2)}};$$

M = Molecular weight of the gas;

R_0 = Molar gas-constant;

and

γ = ratio of the two specific heats C_p and C_v of the gas.

3. The end losses depend on the temperature gradient at the ends of the wire, which will in turn depend on varying surface losses. This kind of losses reduces the sensitivity by a factor [8]

$$1 - \frac{2 \tanh \frac{al}{2}}{al}$$

where

l = length of the wire between the supports, and

a = constant involving the cross-section and thermal properties of the wire in question. This constant depends some-what on temperature. For a tungsten wire of 0.01 mm diameter decarbonized by annealing in wet hydrogen the value of $a = 0.045 \text{ cm}^{-1}$.

The above expression is valid for direct reading bridges fed with constant current. Other cases can be described by similar expressions. The end losses can be made very small compared to the radiation loss by making the tungsten wire very thin and long. For thin and long wires, a minor correction of about 15% or less is sufficient to account for this kind of losses [8]. So for general purpose, this effect is negligible.

From the above considerations it appears that the sensitivity of our conductivity gauge depends much on E_R and E_K .

For hydrogen, assuming $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \alpha = 1$ and $A_M = 45.54 \times 10^{-6}$, for several sets of T_1 and T_2 the values of E_R and E_K /micron has been calculated at follows [7].

Table

Pressure	T_1	T_2	E_R	E_K /micron
1 micron	373	273	7.83	0.606
1 micron	323	273	3.02	0.303
1 micron	323	90	5.25	7.780

So it is advantageous to decrease T_2 ; also in order to decrease E_R the surfaces concerned should have as low emissivity as possible. From the above chart we can easily see that unless we bring down the temperature of the Pirani envelope by some means e.g. liquid air, the energy loss by radiation exceeds much more than by gas conduction as the pressure goes below the order of microns. Our Pirani gauge is a conventional one and we did not make any device for cooling the glass envelope of the gauge. It became insensitive to gas pressure changes of less than a micron.

2. Description of the gauge and the experimental arrangement

The gauge we used is represented in fig. 1. The palladium tube used was in the form of a tube of dimensions $1\frac{1}{2}$ " length \times 78 mil O.D. \times 8 mil wall

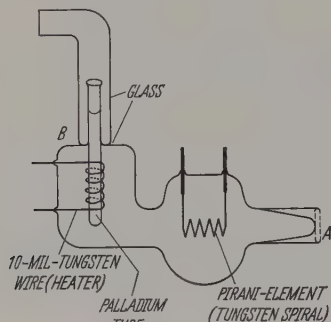


Fig. 1. The experimental gauge

thickness closed at one end. At about $\frac{1}{2}$ inch from the open end it was sealed to the soft glass envelope at B. The heater was made of a 10 mil tungsten wire in the form of a spiral held close to the palladium tube but

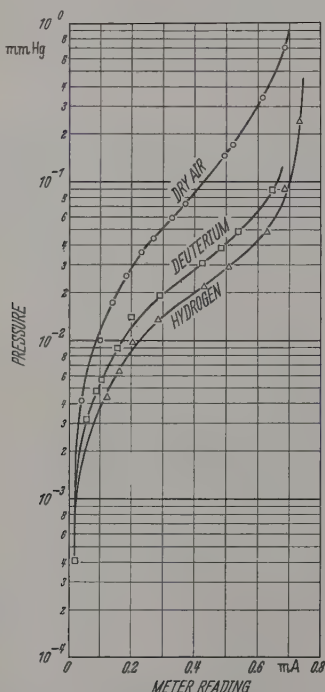


Fig. 2. Curves show the response of the gauge to air, deuterium and hydrogen gases

insulated from it. It was spot-welded to two lead-in-wires, also sealed to the glass-envelope.

The Pirani resistance element was made of a 2-mil tungsten wire in the form of a spiral also held by two lead-inwires within the glass envelope. Although the spiralization is liable to reduce the sensitivity to some extent [8], it was used for convenience of assembly; the dimension of the envelope of the Pirani gauge was much larger than the diameter of the wire and is

not supposed to have significant influence upon the sensitivity. Of the general schemes for constructing a Pirani gauge circuit, CAMPBELL's method [9] has the merit that it gives a linear calibration with pressure even at comparatively higher pressures. But for convenience in reading pressures we followed a more conventional bridge circuit containing the gauge in one of its arms; its other three arms consisted of two 100 ohm (fixed) and one 1000 ohm (adjustable) resistors. The voltage applied across it was 3 volts D.C. The bridge was balanced when the gauge was under high vacuum, then, with the increase of pressure the unbalanced current of the bridge indicated by a 0—1 millimeter was taken as an index of pressure.

3. The experimental procedure and the result of investigation

In an earlier publication WEISS and WESTMEYER [10] reported that their conductivity gauge gave an identical response for hydrogen and deuterium gases. To verify it an investigation was made with our gauge for finding out the conversion factors of hydrogen and deuterium gases throughout its operation region. The open end A (fig. 1) of the gauge head was connected to the vacuum system for this purpose. The Pirani resistance element was annealed in an atmosphere of hydrogen and deuterium respectively. The hydrogen gas used had a purity of 99.5%, and the deuterium gas was generated by electrolysis heavy water of purity 99.75%. Pirani readings were calibrated for each case against pressures read on a McLEOD gauge. The results are plotted in fig. 2. It can be easily seen from the figure that the conversion factors for deuterium (f_D) and for hydrogen (f_H) are not even approximately constant throughout the Pirani scale of readings. They can, however, be very roughly represented as $f_D \approx 0.45$ and $f_H \approx 0.31$ for the pressure region below 5×10^{-2} mm Hg (dry air scale); and as $f_D \approx 0.28$ and $f_H \approx 0.19$ for the region above it.

For use as a leak detecting device the gauge was subjected to a vacuum of the order of 10^{-5} mm Hg by connecting it with vacuum system through the open end A. It was then baked in a degassing furnace for 8 hours, while outgassing the palladium-heater and the Pirani element by passing current through them, and then sealed off at A.

For investigations on the existence of a "threshold" hydrogen pressure and its effect on leak detection, we have measured the rate of low of hydrogen gas through the palladium barrier of the detector Pirani under different background air pressures and at various temperatures of the palladium surface. The palladium tube remained clean though not very bright during the experiment. The experimental arrangement is shown in fig. 3. For the purpose of this experiment, prior to sealing off the open end A of the detector gauge (fig. 1) it was fitted up with a stop-cock. The diagram is self-explanatory. Air and hydrogen were introduced at controlled rates into the system by the needle valves N_1 and N_2 (Edwards' type LB 2) respectively. Their pressures were monitored by a McLEOD gauge. The heater around the palladium tube was heated electrically by a transformer with variable output voltage. The temperatures of the palladium surface were measured by means of a iron-constantan thermo-couple.

The rate flow of hydrogen through the palladium tube was measured by observing a small pressure rise within the specified volume of the palladium-Pirani gauge itself ($A-B$ in fig. 3) for a definite interval of time. This was done by closing off the cock A for that period; after each reading the pressure developed within was released by opening the cock A to the system 2 for pump out. The rate of flow was also checked in a few cases by burette measurements at the outlet of the pump P_2 , the cock A remaining open to the system 2 throughout. The background leak rate through the system 2 was pre-determined for this purpose and found to be very small.

The gauges used in the system 2 were RCA 1946 thermo-couple and Veeco RG 75 Ion-gauge tubes. The mechanical pumps used were Edwards' "Speedi-vac" Model 2/0 for the system 1, and "Cenco" Hyvac-7

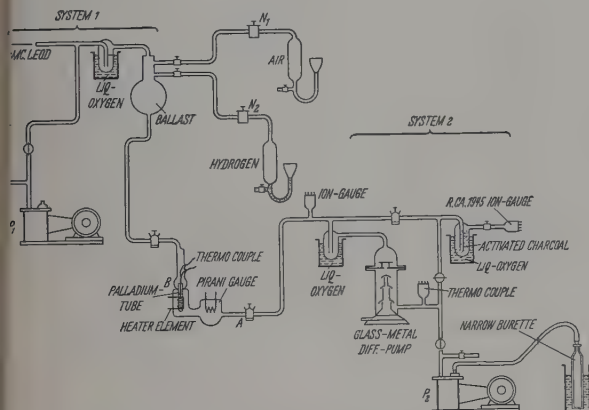


Fig. 3. The experimental set-up for the investigations on hydrogen "threshold" pressure

for the system 2 and the diffusion pump was Eimac's type HV 1. The results of the experiment are shown in fig. 4.

It has been shown in fig. 4 that for different background pressures in a vacuum system there are positive "threshold" pressures for hydrogen below which no transmission through the palladium barrier occurs, the expression (3) regarding the linearity of flow with pressure is more or less valid, but the "threshold" hydrogen pressure has no simple rule-of-three bearing with the background air pressure. The temperature dependence of the flow for a particular hydrogen pressure above the threshold, 50 microns for instance, is depicted in fig. 5, where y -axis represents $\ln(q \times 10^3)$; q being the measured flow in litre-microns per second, and $10^4/T$ is plotted on the x -axis, T being the absolute temperature of the palladium surface. The temperature dependence of flow suggested by equation 2 is evident from the nature of the curve. The temperature seemed to have little influence on the pressure threshold in the range of the experiment. It is interesting to observe the cross-overs of the lines in fig. 4. This is contrary to our expectation. With the formation of more and more water or other compounds in the palladium surface it is natural to assume that the permeability of hydrogen through palladium will decrease. But instead we find an enhanced rate of transmission for higher air pressure background. The reason is probably that,

while some of the molecules of oxygen and nitrogen are used up to react with hydrogen to form compounds locked in the palladium itself, the surface layers of

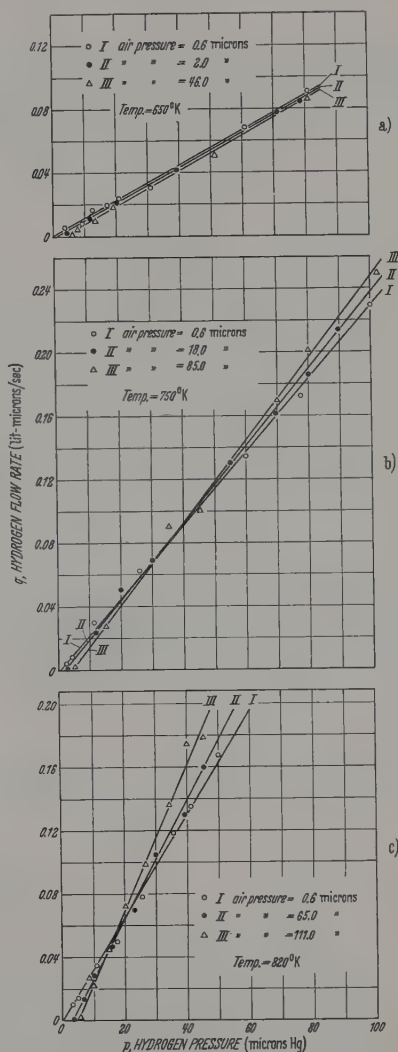


Fig. 4a—c. Curves depict the relations between hydrogen pressure and rate of flow of hydrogen through the palladium barrier at different background air pressures. Three sets of curves (a—c) are given for three temperatures of the palladium surface

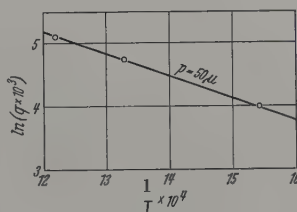


Fig. 5. Curve shows the relation between the logarithm of rate of flow of hydrogen and the inverse of temperature of the palladium surface for a hydrogen pressure of 50 microns

the palladium-gas lattice system in presence of excess air are affected in such a way as to make the transmission mechanism much easier. It, however requires

further study to come to a conclusive decision. It is worthwhile to make more thorough investigations on these lines.

4. Conclusion

The present investigation indicates clearly that small "probed" leaks might not be detected at all by the palladium Pirani method if the ratio of the probed leakage to the total leakage in a vacuum system is low. The remedy for this difficulty will apparently lie in using some absorbent like "charcoal" trap at liquid air temperature in the system ahead of the palladium tube which will absorb the major constituents of air viz. Nitrogen and Oxygen, but not hydrogen to any appreciable degree [7]. Fine leaks are then expected to be detected by this type of detector gauge.

In the extreme right of the system 2 (fig. 3) there is in the set-up a palladium-sealed Ion-gauge, type RCA 1945 along with an activated charcoal trap. This has no bearing with this present experiment. But this was installed for somewhat similar investigation in a much higher vacuum region to see the effect of preferential sorption of air by charcoal at liquid air temperature on the detection of finer leaks. The results will be given out in a future publication.

Abstract

Physical principles involved in the working of a palladium-sealed Pirani gauge used for leak-detection purposes are discussed. Experiments have been done to evaluate the usefulness of this kind of device for

detecting fine leaks in presence of other air leaks in a vacuum system. Existence of a 'threshold' hydrogen pressure for transmission through palladium has been observed under different background air pressures at three sets of temperatures of the palladium surface. Dependence of hydrogen flow rate through palladium on hydrogen pressure has been studied under the above conditions.

Pirani gauge conversion factors for hydrogen and deuterium gases have been determined and found to be not even approximately constant over the Pirani sensitivity range.

The authors wish to thank Prof. B.D. NAG and Prof. D.N. KUNDU for helpful discussions and encouragement.

References: [1] GUTHRIE, A., and R.K. WAKERLING: Vacuum Equipment and Technique, p. 192. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1949. — [2] SMITHELLS, C. J.: Gases and Metals, p. 187—191. London: Chapman & Hall 1937. — [3] SMITHELLS, C. J., and C.E. RANSELEY: Proc. Roy. Soc., Lond. Ser. A **150**, 172 (1935); **152**, 706 (1936). — [4] BORELIUS, G., u. S. LINDBLOM: Ann. d. Physik **82**, 209 (1927). — [5] OCHERT, N., and W. STECKELMACHER: Vacuum **2**, 128 (1952). — [6] REMY, H.: Treatise on Inorganic Chemistry, Vol. II, p. 339. Amsterdam: Elsevier Publishing Company 1956. — [7] DUSHMAN, S.: Scientific Foundation of Vacuum Technique, p. 314, 490. New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1948. — [8] ÜBISCH, H. v.: Ark. Mat. Astron. Fys., Ser. A **34**, 14 (1947); Ser. A **35**, 28 (1948); Ser. A **36**, 4 (1948). — [9] CAMPBELL, N.R.: Proc. Phys. Soc., Lond. **33**, 287 (1921). — [10] WEISS, C.F., u. H. WESTMEYER: Z. Instrumentenkd. **60**, 53 (1940).

P.K. DUTT and S.K. MUKHERJEE,
Saha Institute of Nuclear Physics, Calcutta, India

Tieftemperaturkammer für Feinstrukturuntersuchungen mit Zählrohrgoniometern

Von HANS PEISL und WILHELM WAIDELICH

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

1. Einleitung

Zur Untersuchung zahlreicher Probleme der Festkörperphysik sind Messungen in weiten Temperaturbereichen erforderlich. Dies gilt vor allem für Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen, da viele Substanzen eine Änderung ihrer bei Zimmertemperatur ermittelten Modifikation im Gebiet hoher oder tiefer Temperaturen erleiden. Für Strukturuntersuchungen bei hohen Temperaturen wurde eine Reihe von Apparaturen beschrieben (siehe z.B. [1—8]). Dagegen finden sich in der Literatur nur wenig Angaben über Anordnungen für Tieftemperaturaufnahmen, die sich zudem alle auf die bisher gebräuchliche photographische Aufnahmetechnik [9—14] beziehen. Eine Beschreibung einer Tieftemperaturkammer für die neuerdings viel angewandte Zählrohr-Registrierung ist den Verfassern nicht bekannt. Selbst in den neuesten Monographien [15—17] finden sich keine entsprechenden Hinweise.

In der vorliegenden Arbeit soll daher über zwei Ausführungen einer Tieftemperaturkammer berichtet werden, die für Strukturuntersuchungen mit Zählrohrgoniometer und Röntgenspektrometer geeignet sind.

2. Prinzip der Tieftemperaturkammer

Beim Strahlengang eines Röntgengoniometers (vgl. z.B. [17]) wird das im Bereich des Bragg-Winkels $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ schwenkbare Präparat stets nur auf seiner Vorderseite vom primären Strahlenbündel getroffen. Da auch die in den Zähler gelangende, reflektierte Strahlung wieder von der Vorderseite des Präparates zurückkommt, besteht die einfachste Art der Kühlung darin, an der Rückseite des Präparates einen Kühlmittelbehälter anzubringen. Der Präparatsträger, der in unmittelbarem Wärmekontakt mit dem Kühltopf steht, muß ein gutes Wärmeleitvermögen besitzen. An Stelle der gebräuchlichen Glasplatten werden daher Metallunterlagen verwendet. Zur Vermeidung einer störenden Fluoreszenzstrahlung eignet sich Aluminium besonders. Wegen der Absorption in der Probe werden Interferenzlinien von der Metallunterlage in der Regel nicht auftreten. Schwache Aluminiumlinien würden zudem in den meisten Fällen nicht stören, sie können sogar als Eichlinien gelegentlich erwünscht sein.

Ein Nachteil der Kühlung des in offener Luft stehenden Präparates ist das sofortige Vereisen der Präparatoberfläche. Die Eisbildung kann zwar durch

stetiges Anblasen der Präparatoberfläche mit einem trockenen Luftstrom verhindert werden, der Kühlmittelverbrauch ist aber sehr beträchtlich. Die untere Grenze der erreichbaren Temperaturen liegt bei etwa -70°C .

Zur Erzielung tieferer Temperaturen müssen Präparat und Kühltopf in einen Vakuumbehälter eingeschlossen werden. Durch das Vakuum wird einmal die Zuführung von Wärme durch Konvektion verhindert, andererseits findet auch keine Vereisung des Präparates mehr statt. Der Vakuumtopf wirft allerdings das Problem geeigneter Fenster für Ein- und Austritt der Röntgenstrahlung auf. Die für Feinstrukturuntersuchungen verwendete weiche Röntgenstrahlung wird in Fenstern aus Glas nahezu vollständig absorbiert. Es kommen nur dünnste Folien aus Stoffen niedrigen Atomgewichts in Betracht, aus denen sich jedoch nur kleine Fenster herstellen lassen, die vakuumdicht und zugleich mechanisch stabil sind. Mit je einem kleinen Fenster für ein- und austretenden Strahl ist man auf einen sehr kleinen Bereich des Bragg'schen Winkels festgelegt, dessen Lage zwar für ein spezielles Problem günstig ausgewählt sein kann, die Untersuchung anderer Substanzen jedoch meist unmöglich macht. Eine kontinuierliche Aufnahme über den gesamten Bereich des Bragg'schen Winkels ist nur mit einem durchgehenden 180° -Fenster möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Vakuumkühlkammer beschrieben, die entweder mit zwei Einzel Fenstern oder mit einem durchgehenden 180° -Fenster versehen werden kann.

3. Technische Ausführung

Die praktische Ausführung der Vakuumkühlkammer ist in Abb. 1a dargestellt. Der Kühlmittelbehälter *K* ist aus Messing gefertigt. Die konzentrisch angeordneten Zu- bzw. Abführrohre *Z* und *A* für die Kühlflüssigkeit bestehen aus schlecht wärmeleitendem Neusilber einer Wandstärke von nur 1 mm (Rohr *A*) bzw. 0,5 mm (Rohr *Z*), so daß die Wärmezufuhr von außen gering ist. Der Präparatsträger *T* aus Aluminium besitzt eine Ausfräsung, in welche das Präparat *P* eingekittet bzw. ein Pulver binderfrei eingepreßt werden kann. Der umgebende Vakuumtopf *V* ist aus Aluminium gefertigt. Seine Wandstärke wurde möglichst dünn gehalten (minimale Wandstärke 3 mm), um ein möglichst niedriges Gewicht der Kammer zu erreichen. Nur am Boden und in Fensternähe sind aus Stabilitätsgründen größere Wandstärken notwendig. *F* ist ein Fenster für den Durchgang der Röntgenstrahlung. Der Messingdeckel *D*, an welchem der Kühltopf *K* angelötet ist, trägt einen Flansch *B* zum Anschluß einer Vakuumleitung und ist mit einem Gummiring *G*, der in einer Nut liegt, gegen die Kammer gedichtet. In den Deckel sind außerdem zwei isolierte Durchführungen *Th* für ein Thermoelement eingelötet, das die Temperatur der Probe mißt.

Als Vakuumleitung wurde ein Druckschlauch aus Gummi verwendet. (Ein Tombakschlauch behinderte die in Abschnitt 6 erwähnte Schwenkung der Kammer.) Mit einer Leybold-Vakuumpumpe *D* 5 kann leicht ein Druck von 10^{-3} Torr erreicht werden. Unter diesen Bedingungen findet weder ein Beschlagen noch ein Vereisen des Fensters statt, wenn der Kühltopf mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird.

Das Problem des Strahldurchgangs durch die Wand des Vakuumtopfs wurde auf zwei Arten gelöst.

4. Zweifenster-Kammer

Die einfachste Lösung der Strahldurchführung durch den Vakuumtopf besteht aus zwei Fenstern, welche symmetrisch zur Präparatnormalen liegen. Um keine wesentliche Schwächung der Meßstrahlung

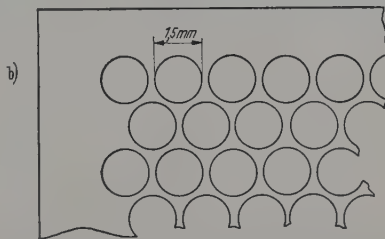
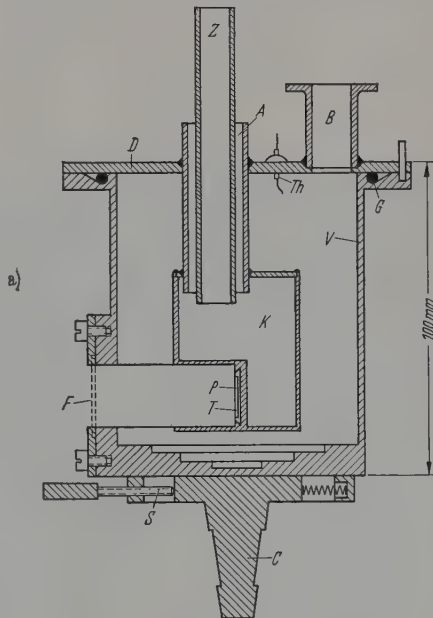


Abb. 1a u. b. Vakuum-Kühlkammer. Bezeichnungen s. Text. a Vakuum-Kühltopf (180° -Fensteranordnung); b Lochanordnung im Foliensträger

zu verursachen, wurden dünnste Glimmerfenster einer Massenbelegung von 5 mg/cm^2 verwendet. Diese Fenster können nicht beliebig groß gemacht werden, da sie dann dem Atmosphärendruck nicht mehr standhalten. Vakuumdichte Fenster von etwa 15 mm Höhe und 35 mm Breite konnten gerade noch hergestellt werden. Bei einem Radius des Vakuumtopfes von 5 cm beträgt der nutzbare Bereich des Bragg'schen Winkels dann $\vartheta = 18^{\circ}$. Die Dichtung Metall-Glimmer erfolgte durch gefettete Gummischeiben. Über Aufnahmen mit dieser Kammer ist in [20] berichtet.

5. 180° -Fenster-Kammer

Um ohne Änderungen an der Kammer Röntgenbeugungsdiagramme über den ganzen Bereich des Bragg'schen Winkels $0 \leq \vartheta \leq 90^{\circ}$ aufnehmen zu können,

ist ein 180° -Fenster erforderlich. Dieses Fenster muß trotz seiner großen Fläche von 20×145 mm vakuumdicht und mechanisch stabil sein, und darf gleichzeitig keine hohe Absorption für Röntgenstrahlen besitzen. Ferner soll keine störende Fluoreszenzstrahlung von dem Fenster ausgehen. Eine 25μ starke Hostaphanfolie erfüllt diese Bedingungen, mit Ausnahme der mechanischen Stabilität, ebenso eine speziell für Röntgenfenster vom Seemann-Laboratorium gelieferte Aluminiumfolie von 20μ Stärke. Eine Abstützung der Folie, etwa durch Metallstege, verhindert zwar ihre Zerstörung durch den äußeren Luftdruck, mechanisch stabile Stege absorbieren jedoch die Röntgenstrahlung nahezu vollständig, so daß eine Messung an den Unterstützungsstellen unmöglich

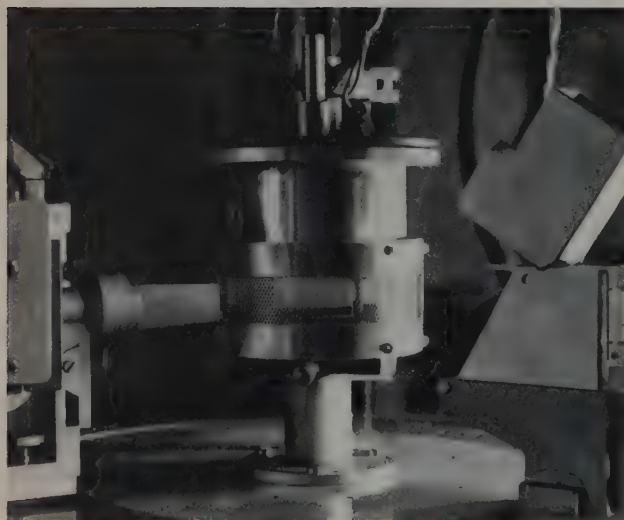


Abb. 2. Tieftemperaturkammer mit 180° -Fenster auf Siemens-Goniometer. Links von der Kammer Eintrittsblendenrohr, rechts Zählrohrblende. In der Mitte der Kammer ist das Präparat zu erkennen (helle Fläche)

ist. Dadurch ginge also der Vorteil eines durchgehenden 180° -Fensters wieder weitgehend verloren. Einen Kompromiß stellt der hier verwendete Folienträger dar. Er besteht aus einem $0,5$ mm starken Aluminiumblech, das so mit gegeneinander versetzten Lochreihen versehen ist, daß seine Absorption sich nicht mit der Winkelstellung der Kammer verändert. Voraussetzung hierfür ist eine horizontale Strahlendivergenz von mindestens 1° , die sich in der Praxis leicht verwirklichen läßt. Auch die vertikale Ausdehnung des Strahlenbündels darf nicht zu klein sein und soll sich über mehrere Lochreihen der Trägerfolie erstrecken.

Die Anordnung der Löcher ist aus Abb. 1b zu sehen. Der Durchmesser der ausgebohrten Löcher beträgt $1,5$ mm, ihr Abstand in einer Reihe $0,2$ mm. Das Flächenverhältnis des nahezu undurchlässigen Trägermaterials zu den Bohrungen ist bei dem hier verwendeten Folienträger etwa $1:4$. Da die Strahlung das Fenster zweimal durchsetzen muß, tritt einschließlich der sehr geringen Absorption in der Folie eine Schwächung um ungefähr 40% auf. Das Bohren der in 15 Reihen angeordneten 1350 Löcher erfolgte in einer Fräsmaschine, wobei die Aluminium-Folie zwischen zwei Messingplatten eingespannt war.

6. Messungen mit der 180° -Fenster-Kammer

Zur Erprobung der Tieftemperaturkammer wurden Aufnahmen einer Substanz gemacht, von der bekannt ist, daß sie bei tiefen Temperaturen eine andere Struktur als bei Zimmertemperatur besitzt. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff. Dabei wurde dessen Siedetemperatur von -196°C nicht ganz erreicht. Durch Wärmestrahlung von außen erwärmte sich das Präparat auf -183°C . Die Kammer wurde zur Durchführung der Messungen auf ein Siemens-Zählrohrgoniometer montiert (s. Abb. 2). Als zusätzliche Justiervorrichtung war eine Schwalbenschwanzführung (S in Abb. 1) zwischen Kammer und Konus C , der in das Goniometer eingesetzt wird, angebracht. Mit dieser konnte die Präparatoberfläche genau in die Drehachse des Goniometers gelegt werden. Eine meßbare Dejustierung der Anordnung bei Abkühlung wurde nicht beobachtet.

Die horizontale Divergenz der Röntgenstrahlung wurde groß gewählt (4°), um sicher keine Verfälschung der Intensitäten der registrierten Linien durch die endliche Zahl der Bohrungen im Folienträger zu erhalten. Zusätzlich wurde während der Messung das Präparat $\pm 1^\circ$ um die Justierlage mit einer Frequenz von 1 Hz verschwenkt. Dadurch wird ein etwa noch verbliebener geringer störender Einfluß ungleichmäßiger Absorption durch den Folienträger gänzlich ausgeschaltet. Außerdem wird bei Pulveruntersuchungen die Zahl der zur Reflexion beitragenden Netzebenen vergrößert.

7. Meßergebnisse

In Abb. 3 sind mit Kupfer- K_α -Strahlung aufgenommene Röntgenbeugungsdiagramme von NH_4J bei Zimmertemperatur und bei -180°C wiedergegeben.

Es zeigt sich, wie schon früher [18], [19] bekannt, daß die bei Zimmertemperatur stabile kubisch-flächenzentrierte B1-Modifikation (Gitterkonstante $a = 7,244 \text{ \AA}$) bei Abkühlung sich umwandelt in die kubisch-raumzentrierte B2-Modifikation ($a = 4,37 \text{ \AA}$). Bei Kühlung mit festem Kohlendioxyd geschieht diese Umwandlung nur teilweise, bei tieferer Temperatur dann vollständig.

Nach dem Wiedererwärmen bleibt zunächst auch die B2-Modifikation bei Zimmertemperatur erhalten. Sie verwandelt sich aber bei Erschütterung spontan in die B1-Modifikation zurück. Die von einem anderen Autor [19] beobachteten scharfen, nicht klärbaren Linien traten hier nicht auf.

8. Bemerkung über Temperaturbereiche und Anwendungsmöglichkeiten

Als Kühlmittel kommen vor allem feste Kohlen säure und flüssiger Stickstoff in Betracht. Bei Kühlung mit flüssigem Sauerstoff oder flüssigem Wasserstoff muß statt der Ölpumpe ein Vorvakuumbehälter während des Kühlens angeschlossen sein, damit bei einer eventuellen Undichtigkeit des Kühltropfes keine Dämpfe dieser Kühlmittel in das Pumpenöl gelangen können.

Für Zwischentemperaturen läßt sich das Kryostatenprinzip anwenden, bei dem gleichzeitig mit der Kühlung eine regulierbare elektrische Heizung auf

Mit Hilfe eines Umlaufthermostaten kann die Kammer auch bei Zimmertemperatur als Thermostat besonders hoher Konstanz benutzt werden, da das Präparat durch den Vakuummantel vor Wärmeschwankungen der Umgebung geschützt ist. Selbstverständlich sind auch höhere Temperaturen bis etwa 200° C, mit Hilfe eines Umlaufthermostaten erreichbar.

Da sich bei der beschriebenen Anordnung das Präparat im Vakuum befindet, können in dieser Kammer auch luftempfindliche und hygroskopische Substanzen untersucht werden.

Zusammenfassung

Für Strukturuntersuchungen mit dem Röntgen-Zählrohrgoniometer wird eine Tieftemperaturkammer beschrieben.

Der Vakuummantel der Kammer kann entweder mit zwei durch Glimmerfolien verschlossenen Fenstern für Ein- und Austritt des Röntgenstrahls versehen werden, oder aber mit einem durchgehenden 180°-Fenster, das Aufnahmen im gesamten Bragg-Bereich gestattet. Verschlossen wird das 180°-Fenster durch eine Hostaphan-Folie, die auf einem Aluminium-trägernetz aufliegt.

Als Beispiel für die Verwendbarkeit der Kammer wird über Aufnahmen von NH_4J berichtet. Bei Zimmertemperatur zeigt diese Substanz B1-Modifikation, bei Kühlung mit fester Kohlensäure erfolgt eine teilweise Umwandlung in die B2-Modifikation. Aufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs zeigten eine vollständige Umwandlung des gesamten Gitters in die B2-Modifikation.

Literatur: [1] OWEN, E.A.: J. Sci. Instrum. **20**, 190 (1943). — [2] CHESLEY, F.G.: Rev. Sci. Instrum. **17**, 558 (1946). — [3] CONNELL, L.F.: Rev. Sci. Instrum. **18**, 367 (1947). — [4] BIRKS, L.S., and H. FRIEDMANN: Rev. Sci. Instrum. **18**, 576 (1947). — [5] EDWARDS, J.W., R. SPEISER and H.L. JOHNSTON: Rev. Sci. Instrum. **20**, 343 (1949). — [6] WILLIAMSON, G.K., and A. MOORE: J. Sci. Instrum. **33**, 107 (1956). — [7] CHIOTTI, P.: Rev. Sci. Instrum. **25**, 683 (1954). — [8] MÜLLER, H.K., u. H. HENDUS: Z. Naturforsch. **12a**, 102 (1957). — [9] BARNES, W.H., and W.F. HAMPTON: Rev. Sci. Instrum. **6**, 342 (1935). — [10] HUME-ROTHERY, W., and D.J. STRAWBRIDGE: J. Sci. Instrum. **24**, 89 (1947). — [11] POST, B., R.S. SCHWARTZ and I. FANKUCHEN: Rev. Sci. Instrum. **22**, 218 (1951). — [12] TOMBS, N.C.: J. Sci. Instrum. **29**, 364 (1952). — [13] WOOD, E.A.: Rev. Sci. Instrum. **24**, 325 (1952). — [14] RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954). — [15] KLUG, H.P., and L.E. ALEXANDER: X-Ray Diffraction Procedures. New York 1954. — [16] GLOCKER, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1958. — [17] NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgenstrukturanalyse. München 1959. — [18] SIMON, F., u. CL. v. SIMON: Naturwiss. **14**, 880 (1926). — [19] KETELAAR, J.A.A.: Nature, Lond. **134**, 250 (1934). — [20] PEISL, H.: Diplomarbeit München 1958.

Diplom-Physiker HANS PEISL,
Privatdozent Dr. WILHELM WADELICH,
Physikalisches Institut der TH, München

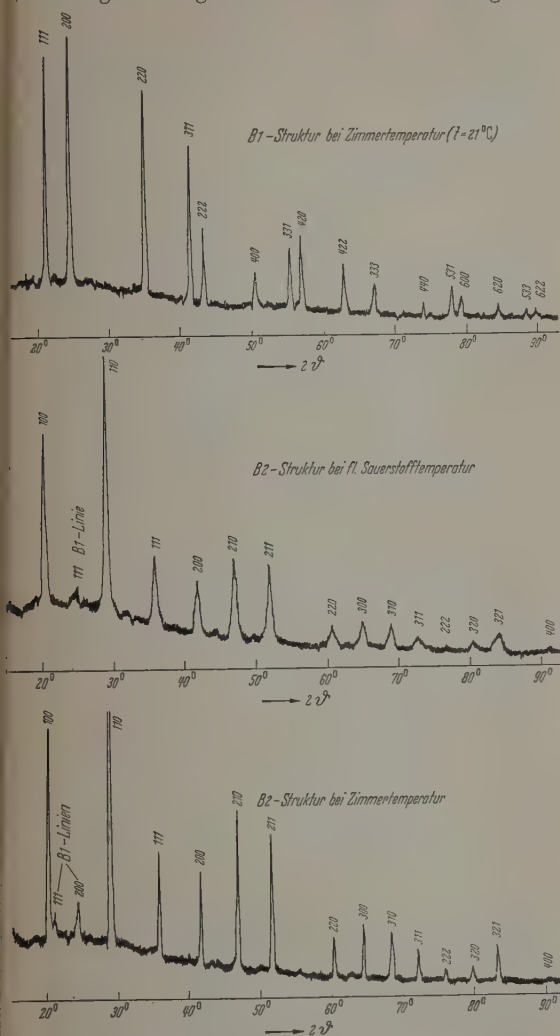


Abb. 3. Aufnahmen von Beugungsdiagrammen von NH_4J bei verschiedenen Temperaturen mit der 180°-Fensterkammer. Oben: Zimmertemperatur; Mitte: -180° C; unten: Zimmertemperatur (unmittelbar nach vorausgegangener Tieftemperaturaufnahme). Die aus den Diagrammen abzulesende Struktur des NH_4J ist jeweils angeschrieben

das Präparat einwirkt. Bei nicht zu tiefen Temperaturen kann auch Kühlflüssigkeit aus einem Umlaufthermostaten durch den Kühltopf gepumpt werden.

Berichte

Über Oberflächenenergien von Metallkristallen

VON IRMTRAUD PFEIFFER

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. September 1959)

Einleitung

Die Oberflächenenergie von Festkörpern, nicht-metallischen oder metallischen, ist eine Größe, die bisher von allen Experimentatoren sehr stiefmütter-

lich behandelt wurde. Wegen der Schwierigkeit, sie experimentell zu messen, findet man in der Literatur sehr wenig Werte und muß diese meistens sehr kritisch unter die Lupe nehmen. Im Verlauf der letzten Jahre

gewann die Oberflächenenergie zunehmend an Interesse, vor allem, weil man sich im Zuge der fortschreitenden Entwicklung der Metallphysik für die Korngrenzenenergien in Metallkristallen interessierte. Relative Korngrenzenenergien lassen sich recht einfach durch Ausmessen der von den Korngrenzen jeweils eingeschlossenen Winkel und deren gegenseitigem Verhältnis bestimmen. Absolutgrößen von Korngrenzenenergien sind dagegen nur mit Hilfe bekannter Oberflächenenergien zu erhalten. Aus diesem Grunde wurde die Literatur von verschiedenen Autoren nach früheren Arbeiten über Messungen von Oberflächenenergien durchsucht. Da die entsprechenden Messungen an Zahl sehr gering sind, findet man praktisch in allen derzeitigen Arbeiten, die sich wegen Kornwachstums- und ähnlicher Probleme mit Korngrenzenenergien befassen, stets die gleichen Arbeiten über Oberflächenenergiebestimmungen erwähnt. Ein weiterer Grund, nach den Werten der Oberflächenenergie zu

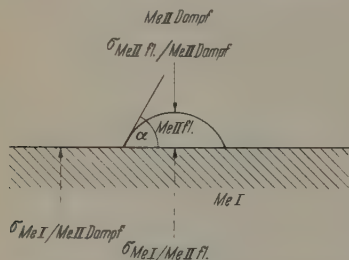


Abb. 1. Gleichgewicht zwischen der Oberfläche eines Festkörpers und einem Metalltropfen

fahnden, war die in letzter Zeit von verschiedenen Autoren geäußerte Vermutung, daß die Differenz der Oberflächenenergien einzelner Körner als treibende Kraft für das überdimensionale Kornwachstum der Sekundärrekristallisation wirken kann.

Zunächst soll über die bisher angewandten experimentellen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie berichtet werden, auf ihre Schwächen hingewiesen und anschließend die Überlegungen einiger Autoren zur Berechnung der Oberflächenenergien wiedergegeben werden, die meistens wegen der Schwierigkeit, experimentelle Werte zu erreichen, angestellt wurden. Zum Schluß soll kurz die Diskrepanz, die sich bezüglich der Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenenergien zwischen Theorie und Praxis ergibt, erwähnt werden.

Die nachstehenden Ausführungen lassen sich folgendermaßen unterteilen:

- A. Experimentelle Methoden.
 1. Draht- oder Folienmethode.
 2. Solid-Liquid-Methode.
 3. Bikristallmethode.
- B. Theoretische Methoden.
 1. Nach FRIEDEL bzw. MOTT und JONES.
 2. Nach SKAPSKI.
- C. Anomale Orientierungsabhängigkeit.

A. Experimentelle Methoden

1. Draht- oder Folienmethode

Für diese Methode benutzt man sehr dünne Drähte oder Folien, um ein möglichst großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erhalten. Die Folien oder

Drähte werden aufgehängt und die bei hinreichend großen Belastungen sich einstellende Ausdehnung gemessen. Da ein dünner Draht bestrebt ist, seine Oberfläche zu verkleinern, wird bei ausreichender Plastizität und Belastungen, die Zugspannungen kleiner als die Oberflächenspannung hervorrufen, sogar eine Verkürzung des Drahtes resultieren. Die gemessenen Längenänderungen trägt man gegen die Belastung auf und extrapoliert auf diejenige Belastung, bei der die Längenänderung gleich null ist. Aus dieser Belastung ergibt sich die Oberflächenenergie. Die Folien wurden 0,5 μ dick hergestellt, die Drähte hatten Durchmesser von 40 bis 60 μ , um die Kräfte im Inneren der Folien oder Drähte im Verhältnis zur Oberflächenenergie möglichst klein zu halten. Nach dieser Methode wurden die Oberflächenenergien für verschiedene Temperaturen von Gold und Silber (Folien) [1], [2] sowie von Gold, Kupfer und Silber (Draht) [3]—[6] bestimmt. Bei der Verwendung von Draht werden mitunter auch zwei Knoten im Abstand von 2 cm angebracht und deren sich ändernde Abstände bei verschiedenen Belastungen gemessen. Die Belastung bei Abstandsänderung null entspricht wiederum der Oberflächenenergie.

2. Solid-Liquid-Methode

Diese Methode beruht darauf, daß man ein flüssiges Metall bekannter Oberflächenspannung mit der Oberfläche des Festkörpers ins Gleichgewicht bringt, um dann den Winkel α zwischen Festkörper und Flüssigkeit auszumessen. Der \cos des Winkels α ist dann (Abb. 1):

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{\text{Me I/Me II Dampf}} - \sigma_{\text{Me I/Me II fl.}}}{\sigma_{\text{Me II fl/Me II Dampf}}}$$

bzw.

$$\sigma_{\text{Me I/Me II Dampf}} = \sigma_{\text{Me I/Me II fl.}} + \sigma_{\text{Me II fl./Me II Dampf}} \cdot \cos \alpha.$$

Die Oberflächenspannung von Kupfer wurde nach dieser Methode mit Hilfe von flüssigem Blei ermittelt [7], [8]. Ein kleiner Tropfen Blei, mit Kupfer gesättigt (da Blei etwas Kupfer löst), wird auf Kupfer aufgebracht und längere Zeit bei höherer Temperatur gehalten, dann sehr rasch abgekühlt, damit die Geometrie des Tropfens soweit wie möglich für anschließende Messungen gewahrt bleibt. Die Oberflächenspannung flüssiges Pb (gesättigt mit Cu)/Pb-Dampf wird zu 400 dyn/cm angesetzt, die Oberflächenspannung Cu/Pb flüssig zu 340 dyn/cm, daraus ergibt sich für die Oberflächenspannung Cu/Pb-Dampf ein Wert von 720 dyn/cm. Auf diese Art und Weise ist natürlich nur die Oberflächenspannung des Metalls gegen den Dampf des aufgetropften flüssigen Metalls zu ermitteln, nicht dagegen die Oberflächenspannung des Metalls gegen den eigenen Dampf. Um die Oberflächenspannung Cu/Cu-Dampf zu erhalten, wurde diese Methode von BAILEY und WATKINS [9] sinnvoll ergänzt. Die genannten Autoren erhitzen eine Cu-Probe in Argon und parallel dazu eine Cu-Probe in einem Gemisch Argon/Pb-Dampf. Bei dieser Behandlung ätzen sich die Proben thermisch an, wobei die durch die thermische Ätzung entstandenen Korngrenzengräben unterschiedliche V-Winkel in den beiden Cu-Proben aufwiesen. Nach Ausmessen dieser V-Winkel konnte die Oberflächenspannung Cu/Cu-Dampf mit Hilfe des Verhältnisses der \cos dieser Winkel sowie unter Heranziehung der nach der

Tropfenmethode bestimmten Oberflächenspannung Cu/Pb-Dampf erhalten werden (Abb. 2):

$$\frac{\sigma_{\text{Cu/Cu-Dampf}}}{\sigma_{\text{Cu/Pb-Dampf}}} = \frac{\cos \varphi_2/2}{\cos \varphi_1/2}$$

Im Rahmen dieser Untersuchungen ergab sich ein interessanter Einfluß der Atmosphäre auf die Oberflächenspannung Cu/Cu-Dampf: Die Oberflächenenergie betrug

bei 900° C in Wasserstoff 2000 dyn/cm,
bei 900° C in Argon 1600 dyn/cm.

3. Bikristallmethode [10]

Diese Methode liefert keine Absolutgrößen der Oberflächenenergien, sofern nicht Werte von Korngrenzenenergien bekannt sind. Es läßt sich ohne Kenntnis der Korngrenzenenergie das Verhältnis der Oberflächenenergien einzelner Körner ermitteln. Für bestimmte Probleme wie die der Sekundärrekristallisation wäre dieses Ergebnis jedoch ausreichend.

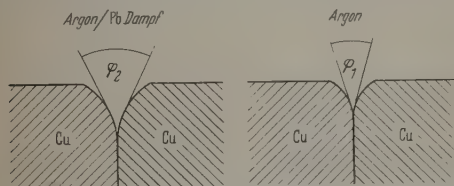


Abb. 2. V-Winkel der durch thermische Ätzung entstandenen Korngrenzenrillen in Cu-Proben

Man züchtet einen Bikristall nach einer in der Literatur des öfteren beschriebenen Methode, tempert ihn anschließend in Argon zum Zwecke einer thermischen Anätzung längere Zeit und schleift ihn dann so an, daß man die in Abb. 3 eingezeichneten Winkel α , β , γ optisch ausmessen kann.

Es verhält sich dann die Oberflächenspannung

$$\frac{\sigma_A}{\sin \alpha} = \frac{\sigma_B}{\sin \beta}$$

Aus dem Verhältnis von $\sin \alpha / \sin \gamma = \sigma_A / \sigma_{AB}$ läßt sich bei bekannter Korngrenzenenergie σ_{AB} auch die Absolutgröße der Oberflächenenergie σ_A , also des Kristalls A, erhalten.

Eine ähnliche Methode von MULLINS [11] führt zur Bestimmung der Differenz der Oberflächenenergien zweier Körner. Es wird wiederum ein Bikristall mit möglichst großem Orientierungsunterschied der zwei Kristalle gezüchtet und ohne thermische Ätzung nach Anschleifen des Bikristalls der aus Abb. 4 ersichtliche Winkel α gemessen. Es ist dann:

$$\sigma_{AB} \cdot \sin \alpha = \sigma_B - \sigma_A$$

Bei dieser Bestimmung ist also die Kenntnis der Korngrenzenenergie unerlässlich. In einigen Fällen kann man sie zu $1/3$ der Oberflächenenergie ansetzen, so daß man auf diese Art und Weise auch mit dieser Methode zu einer ungefähren Abschätzung der Differenz der Oberflächenenergien zweier Körner gelangt.

MULLINS macht außerdem in der betreffenden Arbeit die interessante Bemerkung, daß das überdurchschnittliche Wachstum bei der Sekundärrekristallisation nicht durch thermisches Ätzen und die damit verbundene „Grubenausbildung“ gehemmt

werden kann, solange die Differenz der Oberflächenenergien mehr als 3% beträgt.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von A. J. M. MOORE [12], der an thermisch geätztem Silber das Verhältnis der Oberflächenenergien von (100)- und (111)-Orientierungen ermittelte. Die Oberfläche der Silberkristalle erscheint nach dem Erhitzen bei 900° C in Luft in Form paralleler Furchen thermisch angeätzt. Je nach der ursprünglichen Oberflächenorientierung besteht die eine Seite der Furchen aus einer (100)- oder (111)-Ebene. Durch Ausmessen der jeweiligen Neigungswinkel der in den Furchen freigelegten Ebenen erhält MOORE das Oberflächenenergieverhältnis der (100)- zur (111)-Fläche mit einem Wert von 1,07.

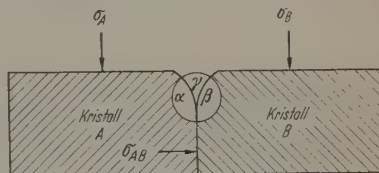


Abb. 3. Gleichgewichtsverhältnisse an den Grenzflächen eines in Argon thermisch angeätzten Bikristalls

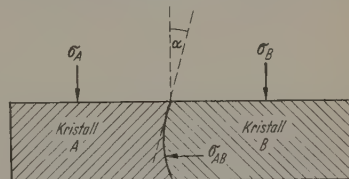


Abb. 4. Gleichgewichtsverhältnisse an den Grenzflächen eines Bikristalls ohne thermische Ätzung

Kritik an der Draht- bzw. Folienmethode und der Solid-Liquid-Methode

Nach ALEXANDER u. Mitarb. [12]* erleiden polykristalline Drähte bei hohen Temperaturen unter geringen Spannungen Einbeulungen, Krümmungen und komplizierte Formveränderungen, die die Drahtmethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie recht unzuverlässig erscheinen lassen.

Bei der Draht- oder Folienmethode wurde die Korngrenzenenergie im Inneren des Drahtes jeweils als klein gegenüber der Oberflächenenergie vernachlässigt. H. UDIN [13] hat den für Kupfer [5] nach der Drahtmethode ermittelten Wert der Oberflächenenergie von 1400 dyn/cm bei 850° C mit Hilfe bekannter Korngrenzenenergien des Kupfers [9] korrigiert und erhielt nach der Korrektur einen Wert von 1750 dyn/cm für 850° C. Dieser Wert stimmt mit dem nach der Solid-Liquid-Methode ermittelten recht gut überein.

Nach FISHER und DUNN [14] wurden von verschiedenen Autoren bei Anwendung der Solid-Liquid-Methode Kontaktwinkel zwischen Festkörper und flüssigem Metall gemessen, die nicht einer völlig planaren Oberfläche entsprachen. Deshalb wurden von FISHER und DUNN Korrekturen der Oberflächenenergiwerte angebracht, die einen lokalen Wechsel in der Geometrie, verursacht durch Lösung und Übergang von Metall, berücksichtigen.

Die nach FISHER und DUNN korrigierten experimentellen Werte von BAILEY und WATKINS [9] sind in Tabelle I mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Tabelle 1. Oberflächenenergiwerte von Kupfer nach BAILEY und WATKINS [9] in den von den Autoren angegebenen und nach FISHER und DUNN [14] korrigierten Größen

	σ in dyn/cm bei		
	800° C in H ₂	900° C in H ₂	900° C in Argon
Cu/Cu-Dampf	1750 1840 ⁺	2000 2170 ⁺	1600 1350 ⁺

Abschließend zu den experimentellen Methoden sei noch erwähnt, daß der einzige, der Grenzflächenenergien einmal an anderen Metallen als Kupfer, Gold, Silber, Blei oder Platin experimentell ermittelte, VAN VLACK [15] war, der die Korngrenzenenergien von α - und γ -Eisen bestimmte und für die Korngrenzenenergie von α -Eisen bei 825° C 720 dyn/cm angibt. Dieser Wert wäre für die Oberflächenenergiebestimmung von α -Eisen nach der Bikristallmethode interessant.

B. Theoretische Methoden

1. Nach FRIEDEL u. Mitarb. [16]

FRIEDEL berechnet die Oberflächenenergie verschieden orientierter Kristalle unter Zuhilfenahme theoretischer Arbeiten von MOTT und JONES [17].

Er geht von folgender Überlegung aus:

Die Oberflächenenergie eines Metallkristalls läßt sich definieren als die Energie, die erforderlich ist, um ein Atom aus dem Kristallinneren an die Kristalloberfläche zu bringen. Worin unterscheidet sich nun der energetische Zustand eines Atoms an der Oberfläche von dem eines Atoms im Innern? Die Bindungsenergien eines Atoms an der Oberfläche sind naturgemäß geringer als die des Atoms im Inneren, da die Zahl der nächsten Nachbarn des Atoms an der Oberfläche kleiner ist. Zunächst einmal wird von FRIEDEL die Summe der Bindungsenergien eines Atoms im Inneren betrachtet. Im kubisch raumzentrierten Gitter, z. B. in α -Eisen, besitzt jedes Atom 8 Bindungen zu den engsten Nachbarn und sechs schwächere Bindungen zu den entfernten Nachbarn. Die Energie für die stärkere, engere Bindung wird mit ϵ_1 bezeichnet, die an die sekundären Nachbarn mit ϵ_2 . Die Gesamtbindungsenergie eines Atoms im Inneren für das Beispiel α -Eisen beträgt also $8\epsilon_1 + 6\epsilon_2$. Um nun zahlenmäßige Werte für ϵ_1 und ϵ_2 angeben zu können, muß zunächst eine Abhängigkeit der ϵ -Werte von dem interatomaren Abstand bekannt sein. Dafür werden experimentelle Werte bzw. indirekt durch experimentelle Methoden erhaltene Werte von MOTT und JONES benutzt [17]. Auf Grund der Angaben von MOTT und JONES für ϵ -Werte des α -Eisens ergibt sich für ϵ_1 und ϵ_2 in α -Eisen:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= 0,99\epsilon \\ \epsilon_2 &= 0,78\epsilon.\end{aligned}$$

Bei Kenntnis von ϵ als zahlenmäßigem Wert läßt sich also ϵ_1 und ϵ_2 ebenfalls zahlenmäßig ausdrücken. Die Größe ϵ erhält man nun dadurch, daß man die Gesamtbindungsenergie eines Atoms im Inneren der Sublimationswärme gleichsetzt. Die Gesamtbindungsenergie betrug $8\epsilon_1 + 6\epsilon_2$ bzw. $12,5\epsilon$. Folglich kann man schreiben

$$12,5\epsilon = Q_{\text{subl}}$$

bzw.

$$\epsilon = \frac{Q_{\text{subl}}}{12,5}.$$

Die Oberflächenenergie war definiert worden als die Energie, die notwendig ist, um ein Atom aus dem Inneren an die Oberfläche zu bringen, d.h. sie ist gleich der Energie der „zerschnittenen“ Bindungen, also der Bindungen, um die das Atom an der Oberfläche ärmer ist als das Atom im Inneren. Die endgültige Formel zur Berechnung der Oberflächenenergie nach FRIEDEL enthält demzufolge die Energie der „zerschnittenen“ Bindungen pro Flächeneinheit. Die Beziehung für das kubisch raumzentrierte Gitter lautet für den Fall, daß $h \geq k + l$

$$\sigma_s = \frac{[2h\epsilon_1 + (h+k+l)\epsilon_2]}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot a^2}. \quad (1)$$

Die Abhängigkeit der Oberflächenenergie, also der Energie der zerschnittenen Bindungen von der Orientierung, wird durch die hkl -Größen in die Gleichung hineingebracht. Überlegt man sich die Zahl der zerschnittenen Bindungen für die (110)-Fläche des kubisch raumzentrierten Gitters an der Oberfläche, so ergeben sich zwei zerschnittene Bindungen an nächste Nachbarn und zwei zerschnittene Bindungen an übernächste Nachbarn. Der Flächeninhalt der (110)-Fläche beträgt $a^2 \cdot \sqrt{2}$. Für die Oberflächenenergie $\sigma_{s(110)}$ würde sich also nach eigener Überlegung ergeben:

$$\sigma_{s(110)} = \frac{(2\epsilon_1 + 2\epsilon_2)}{a^2 \cdot \sqrt{2}}.$$

Setzt man die hkl -Werte für die (110)-Fläche in Beziehung 1 ein, so ist das Ergebnis übereinstimmend mit dem eben genannten. Für die (100)-Fläche stimmt die aus obiger Beziehung (1) ermittelte Zahl der zerschnittenen Bindungen schon weniger mit der auf Grund eigener Abzählung erhaltenen überein. Während man für ein Atom der (100)-Fläche an der Oberfläche 4 zerschnittene nächste Bindungen und eine zerschnittene übernächste Bindung zählt, ergibt sich aus Beziehung (1) unter Einsetzen der hkl -Werte für die (100)-Fläche lediglich eine Anzahl von zwei zerschnittenen nächsten Bindungen bei einer zerschnittenen übernächsten Bindung, also

$$\sigma_{s(100)} = \frac{(2\epsilon_1 + 1\epsilon_2)}{a^2}.$$

Ob die Berücksichtigung von nur $2\epsilon_1$ die Folge einer Korrektur ist, ließ sich nicht ermitteln.

Eine nach der Beziehung (1) für aluminiumhaltiges Eisen (kubisch raumzentriert) durchgeführte Berechnung der Oberflächenenergien der (110)- und (100)-Fläche bei 1200° C führte zu folgendem Ergebnis:

$$\begin{aligned}\sigma_{s(110)} &= 1530 \text{ dyn/cm} \\ \sigma_{s(100)} &= 1687 \text{ dyn/cm}.\end{aligned}$$

Wie man sieht, besitzt die (110)-Fläche eine um etwa 10% geringere Oberflächenenergie nach dieser Berechnung.

Grundsätzlich besitzt die dichtest besetzte Ebene stets die geringste Oberflächenenergie, eine Tatsache, die sich aus allen Theorien ergibt und auch aus einer einfachen Überlegung hervorgeht:

Bringt man ein Atom aus dem Inneren in eine dicht besetzte Fläche an der Oberfläche, so unterscheidet sich ein Bindungsenergiezustand weniger von dem im Kristallinneren, als wenn man es in eine nur dünn besetzte Fläche der Oberfläche gebracht hätte;

denn die Zahl seiner nächsten und übernächsten Nachbarn ist in einer dicht besetzten Fläche nicht so wesentlich verschieden von der Zahl seiner Nachbarn im Kristallinneren.

FRIEDEL vergleicht abschließend den nach seiner Berechnung erhaltenen Wert für die Oberflächenenergie von Kupfer mit dem experimentellen nach der Drahtmethode bestimmten und findet eine Abweichung von etwa 10 % seines Wertes von dem experimentellen.

2. Nach SKAPSKI [18]

SKAPSKI geht von der allgemeinen thermodynamischen Beziehung aus:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S,$$

die Änderung der freien Energie ΔF ist stets gegeben durch die Änderung der inneren Energie ΔU minus der mit der Temperatur multiplizierten Entropieänderung. In unserem Fall bedeutet ΔF die Änderung der freien Energie beim Übergang eines Molatoms aus dem Kristallinneren an die Oberfläche, also die für die Schaffung einer neuen Oberfläche molarer Größe erforderliche freie Energie.

ΔF kann somit durch die molare Oberflächenenergie $\sigma_{s\text{Mol}}$ ersetzt werden. SKAPSKI überlegt nun zunächst, wodurch die Änderung der inneren Energie ΔU in unserem Fall, nämlich der Schaffung neuer Oberfläche, gegeben ist. ΔU ist danach nichts anderes als die Differenz der Bindungsenergien eines Atoms im Inneren und eines Atoms an der Oberfläche. Die Differenz der Bindungsenergien ist wiederum durch die unterschiedliche Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms im Inneren und an der Oberfläche gegeben. Bezeichnet man die Bindungsenergie pro Bindung mit u und die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms im Inneren mit Z_i , die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms an der Oberfläche mit Z_a , so ist die Summe der Bindungsenergien eines Atoms im Inneren $Z_i \cdot u$, die eines Atoms an der Oberfläche $Z_a \cdot u$. Es folgt also für

$$\Delta U = (Z_i - Z_a) u$$

und damit für die molare Oberflächenenergie

$$\sigma_{s\text{Mol}} = (Z_i - Z_a) u - T \Delta S.$$

Die gleiche Beziehung für die molare Oberflächenenergie des Kristalls am Schmelzpunkt lautet dann:

$$\sigma_{s\text{Mol}} = (Z_i - Z'_a) \cdot u_s - T_m \Delta S'_s. \quad (2)$$

Aus im folgenden noch einzusehenden Gründen wird der gleiche Ansatz für die molare Oberflächenenergie des flüssigen Zustandes am Schmelzpunkt gemacht:

$$\sigma_{L\text{Mol}} = (Z_i - Z_a) \cdot u_L - T_m \Delta S_L. \quad (3)$$

Um nun zu zahlenmäßigen Werten für die Bindungsenergie u pro Bindung zu gelangen, bedient sich SKAPSKI eines Kunstgriffs: er subtrahiert Beziehung (3) von Beziehung (2). Voran geht die Überlegung, daß für den festen und flüssigen Zustand am Schmelzpunkt die Zahl der nächsten Nachbarn im Inneren Z_i gleich ist. Auf Grund von Röntgenstrahluntersuchungen in der Nähe des Schmelzpunktes soll diese Gleichsetzung gerechtfertigt sein. Für Z_a ergibt sich für den Festkörper eine Abhängigkeit von der Kristallfläche, also der Orientierung. Z'_a des Festkörpers läßt sich also nicht ohne weiteres mit dem Z_a der Flüssigkeit gleichsetzen. Da die Flüssigkeit nun stets den

Zustand kleinster Oberflächenenergie einnimmt, entspricht die Oberflächenenergie der Flüssigkeit am ehesten der geringsten Oberflächenenergie des Festkörpers. Die geringste Oberflächenenergie des Festkörpers besitzt, wie bereits erwähnt, die Kristallfläche mit der dichtesten Besetzung. Für das kubisch raumzentrierte Gitter ist die dichtest besetzte Fläche die (110)-Fläche, für das kubisch flächenzentrierte Gitter die (111)-Fläche. Setzt man also in Beziehung (2) für die molare Oberflächenenergie $\sigma_{s\text{Mol}}$ die molare Oberflächenenergie für die dichtest besetzte Fläche ein, so gilt in erster Annäherung Z'_a gleich Z_a der Flüssigkeit. Für diesen speziellen Fall erhält man bei der Subtraktion der Beziehung (3) von der Beziehung (2):

$$\sigma_{s\text{Mol}} - \sigma_{L\text{Mol}} = (Z_i - Z_a)(u_s - u_L) + T_m(\Delta S_L - \Delta S_s).$$

Mit dem Ausdruck $(u_s - u_L)$ hat man nun eine Größe, die sich thermodynamisch zahlenmäßig darstellen läßt. Denn die Differenz der Bindungsenergien im festen und flüssigen Zustand am Schmelzpunkt ist ja nichts weiter als die Schmelzwärme. Wir können also schreiben:

$$u_s - u_L = \frac{Q_f}{Z_i} \quad Q_f = \text{Schmelzwärme.}$$

Eingesetzt in obige Beziehung ergibt das:

$$\sigma_{s\text{Mol}} - \sigma_{L\text{Mol}} = (Z_i - Z_a) \frac{Q_f}{Z_i} + T_m(\Delta S_L - \Delta S_s).$$

Für die molare Oberflächenenergie können wir auch die spezifische Oberflächenenergie, multipliziert mit dem molaren Flächenbereich, setzen, also

$$\sigma_{s\text{Mol}} = \sigma_s \cdot A_s$$

A_s = molare Fläche des festen Körpers,

$$\sigma_{L\text{Mol}} = \sigma_L \cdot A_L$$

A_L = molare Fläche der Flüssigkeit.

Damit ergibt sich für

$$\sigma_s = \frac{Z_i - Z_a}{Z_i} \cdot \frac{Q_f}{A_s} + \frac{A_L}{A_s} \cdot \sigma_L + \frac{T_m}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_s).$$

Allgemein kann man für die molare Fläche A die Beziehung setzen:

$$A = f \cdot N^{\frac{1}{3}} \cdot (M/\rho)^{\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

worin f der sog. Packungsfaktor ist, also der Faktor für die Besetzungsdichte einer gegebenen Kristallfläche. f wird um so größer sein, je geringer die Besetzungsdichte einer Kristallfläche ist. Aus der Beziehung 4 folgt für

$$\frac{A_L}{A_s} = \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Wenn wir nun noch $Z_i - Z_a = Z_0$ setzen, folgt für die spezifische Oberflächenenergie der dichtest besetzten Fläche des Festkörpers am Schmelzpunkt

$$\sigma_s = \frac{Z_0}{Z_i} \cdot \frac{Q_f}{A_s} + \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_L + \frac{T_m}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_s). \quad (5)$$

Der dritte Ausdruck, der der Entropieänderung bei der Schaffung der neuen Oberfläche im festen und flüssigen Zustand Rechnung trägt, ist zunächst noch unbekannt. Der Entropiewert ΔS_L wird von SKAPSKI folgendermaßen abgeschätzt:

$$\Delta S_L = 3R \ln \left(\frac{Z_i}{Z_a} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \frac{R}{Z_i + 1} \times \left[Z_0 \ln \frac{Z_0}{Z_i + 1} + (Z_a + 1) \cdot \ln \frac{Z_a + 1}{Z_i + 1} \right].$$

Der erste Ausdruck entspricht der Änderung der Oszillationsfrequenz der Atome an der Oberfläche im Vergleich mit der der Atome im Inneren. Der zweite Ausdruck gibt die Entropieänderung durch Konfigurationsänderung der Atome an der Oberfläche wieder. Der erste wird mit $\Delta S_{L_{\text{osz}}}$, der zweite mit $\Delta S_{L_{\text{conf}}}$ bezeichnet.

$$\Delta S_L = \Delta S_{L_{\text{osz}}} - \frac{1}{2} \Delta S_{L_{\text{conf}}}$$

Für ΔS_s ist der erste Ausdruck $\Delta S_{s_{\text{osz}}}$ gleich dem $\Delta S_{L_{\text{osz}}}$ der ΔS_L -Beziehung, sofern als Kristallfläche die dichtest besetzte gegeben ist. $\Delta S_{s_{\text{conf}}}$ weicht von $\Delta S_{L_{\text{conf}}}$ ab und läßt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta S_{s_{\text{conf}}} = - \frac{R}{Z_i + 1} \times \left[Z_0 \ln \frac{Z_0}{Z_i - Z_0 + 1} + (Z_a - Z_0 + 1) \ln \frac{Z_a - Z_0 + 1}{Z_i - Z_0 + 1} \right]$$

Für den Ausdruck $(\Delta S_L - \Delta S_s)$ in Gl. (5) kann man nun auch schreiben $\frac{1}{2} (\Delta S_{L_{\text{conf}}} - \Delta S_{s_{\text{conf}}})$, da die ΔS_{osz} -Anteile von ΔS_L und ΔS_s sich aufheben, sofern für den Festkörper immer die dichtest besetzte Fläche in Betracht gezogen wird.

Die endgültige Gleichung für die Oberflächenenergie der dichtest besetzten Fläche eines Festkörpers am Schmelzpunkt lautet also:

$$\sigma_s = \frac{Z_0}{Z_i} \cdot \frac{Q_f}{A_s} + \left(\frac{Q_s}{Q_L} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sigma_L + \frac{1}{2} \frac{T_m}{A_s} \cdot (\Delta S_{L_{\text{conf}}} - \Delta S_{s_{\text{conf}}}) \quad (6)$$

Um nun die Oberflächenenergie jeder beliebigen Fläche berechnen zu können, bedient sich SKAPSKI einer Beziehung, die zunächst für nichtmetallische Flüssigkeiten abgeleitet wurde, aber auch für den nichtmetallischen Festkörper gilt.

$$\sigma_s A_s + T_m \Delta S_s = \frac{Z_i - Z_a}{Z_i} \cdot Q_{\text{subl}} \quad (7)$$

Q_{subl} = Sublimationswärme.

Für eine beliebige Kristallfläche des nichtmetallischen Festkörpers könnte man schreiben

$$\sigma'_s A'_s + T_m \Delta S'_s = \frac{Z_i - Z'_a}{Z_i} \cdot Q_{\text{subl}} \quad (8)$$

Wenn man diese Beziehung auf den metallischen Festkörper anwenden könnte, hätte man damit eine Möglichkeit in der Hand, die Oberflächenenergie jeder beliebigen Fläche zu berechnen. Die Übertragung dieser Gleichung auf den metallischen Festkörper bereitet nun einige Schwierigkeiten aus folgendem Grunde: der Ausdruck Q_{subl}/Z_i der Beziehung (7) und (8) ist wiederum für die Bindungsenergie pro Bindung gesetzt worden. Nun beinhaltet die Sublimationswärme ja nicht nur die Energie, die zur Lösung der Bindungen eines Atoms an seine Nachbarn beim Sublimieren erforderlich ist, sondern auch den Energiegewinn, der sich durch Änderung des Elektronenzustandes beim Sublimieren ergibt. Im metallischen Festkörper liegen die Elektronen ja als „Elektronengas“ vor, während sie nach der Sublimation an das Atom gebunden sind.

Will man also Beziehung (8) zur Berechnung der Oberflächenenergie des metallischen Festkörpers verwenden, dürfte statt Q_{subl} nur der Anteil der Sublimationswärme eingesetzt werden, der wirklich der Energie zur Lösung der Bindungen des Atoms an seine nächsten Nachbarn entspricht. Für den nichtmetallischen Festkörper ist diese Schwierigkeit nicht

vorhanden, da sich ja der Elektronenzustand bei der Sublimation praktisch nicht ändert.

SKAPSKI entzieht sich dieser für den metallischen Festkörper gegebenen Schwierigkeit, indem er Beziehung (7) durch Beziehung (8) dividiert. Damit wird die Sublimationswärme eliminiert, und man erhält nun eine Beziehung zur Berechnung der Oberflächenenergie jeder beliebigen Kristallfläche eines Festkörpers am Schmelzpunkt:

$$\sigma'_s = \frac{Z'_0 \cdot A_s}{Z_0 \cdot A'_s} \cdot \sigma_s + \frac{T_m}{A'_s} \cdot \left(\frac{Z'_0}{Z_0} \Delta S_s - \Delta S'_s \right) \quad (9)$$

Als einzige Unbekannte in dieser Gleichung ist σ_s zu nennen, die man aber nach Gl. (6) berechnen kann. Mit Hilfe von σ_s aus Gl. (6), also der Oberflächenenergie für die dichtestbesetzte Fläche, läßt sich die Oberflächenenergie jeder anderen Fläche des Festkörpers ermitteln. SKAPSKI vergleicht nun die nach Beziehung (6) und (9) berechneten Oberflächenenergien verschiedener Metalle mit den Oberflächenenergiwerten anderer Autoren. Zunächst werden zum Vergleich Werte von TURNBULL [19] herangezogen, der Grenzflächenspannungen eines Festkörpers im Gleichgewicht mit seiner eigenen Flüssigkeit berechnete. Als experimentelle Grundlagen für seine Berechnung benutzte TURNBULL Messungen der Unterkühlung von Metalltröpfchen bis zur ersten Keimbildung. Man kann sich vorstellen, daß eine um so stärkere Unterkühlung möglich ist, je größer die Grenzflächenspannung fest/flüssig ist. Aus diesen Grenzflächenspannungen fest/flüssig läßt sich nun sehr einfach mit Hilfe der bekannten Oberflächenenergie der Flüssigkeit die Oberflächenenergie des Festkörpers berechnen:

$$\sigma_s = \sigma_{sL} + \sigma_L$$

Die aus den σ_{sL} -Werten von TURNBULL berechneten σ_s -Werte werden nun am ehesten mit den minimalen Oberflächenenergiwerten der Berechnung von SKAPSKI, also den Oberflächenenergiwerten für die dichtest besetzte Fläche des Festkörpers, übereinstimmen, da sich bei der Unterkühlungsmethode von TURNBULL der erste Festkörperkeim mit der Fläche geringster Oberflächenenergie zur Flüssigkeit einstellen wird. Damit muß auch der aus σ_{sL} berechnete σ_s -Wert der geringsten Oberflächenenergie des Festkörpers entsprechen. Außerdem vergleicht SKAPSKI seine minimalen und maximalen σ_s -Werte mit experimentell nach der Draht- oder Folienmethode ermittelten. Von letzteren ist zu erwarten, daß sie eher mit den maximalen σ_s -Werten der SKAPSKI-Berechnung übereinstimmen, da sie durch mechanische Verspannungen leicht zu hoch erhalten werden. In der Tabelle 2 sind die σ_s -Werte von SKAPSKI den eben genannten gegenübergestellt.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der Werte von SKAPSKI mit denen anderer Autoren wirklich sehr gut.

SKAPSKI fügt seiner Berechnung eine kritische Betrachtung der stillschweigenden Annahmen, die in der Rechnung gemacht wurden, an. Einer dieser nicht ganz korrekten Punkte der Berechnung ist die Nichtberücksichtigung der übernächsten Nachbarn bei der Betrachtung der Bindungsenergieverhältnisse. Der Autor begründet seine Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn damit, daß am Schmelzpunkt die Anziehungskräfte der einzelnen Atome aufeinander derart rasch mit dem Abstand abfallen, daß die übernächsten Nachbarn für die Bindungsenergie nur noch

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Oberflächenenergiewerte verschiedener Metalle nach SKAPSKI [18], TURNBULL [19] und nach der Draht- oder Folienmethode

Metall	σ_{min} nach SKAPSKI in dyn/cm	σ_{aus} σ_{L} -Werten von TURNBULL in dyn/cm	σ_{L} nach Draht- oder Folienmethode in dyn/cm	σ_{max} nach SKAPSKI in dyn/cm
Na . . .	215	220		
Li . . .	427	430		
Pb . . .	497	498		
Ag . . .	1031	1056	1130 \pm 60	1200
Au . . .	1256	1267	1350 \pm 70	1460
Cu . . .	1368	1417	1650 \pm 80	1590
Pt . . .	2056	2060		

zu einem sehr geringen Anteil ins Gewicht fallen. Würde man die Bindung an die übernächsten Nachbarn in der Rechnung mit berücksichtigen, so würden sich die Oberflächenenergiewerte der Metalle lediglich um ein halbes Prozent ändern.

Eine weitere in der Rechnung von SKAPSKI enthaltene Annahme ist die, daß die Bindungsenergie u an den nächsten Nachbarn für die Atome im Inneren und an der Oberfläche des Kristalls gleich ist, was sicher nicht ganz zutreffend ist.

Außerdem wird die Differenz der Elektronenkonzentration innen und außen für den festen und flüssigen Zustand gleichgesetzt, so daß der Ausdruck dafür bei der Subtraktion der $\sigma_{\text{L Mol}}$ von der $\sigma_{\text{e Mol}}$ -Beziehung herausfällt. Diese Gleichsetzung ist ebenfalls nicht ganz berechtigt.

Würde man wegen der beiden zuletzt genannten, nicht ganz berechtigten Annahmen Korrekturen einfügen, so würden sich nach Ansicht des Verfassers diese beiden Korrekturen gegenseitig aufheben.

Als Beispiel seien noch oft wichtige Oberflächenenergiewerte kubisch raumzentrierter Kristalle für die (110)- und die (100)-Fläche genannt. Für aluminiumhaltiges Eisen (wegen der Unterdrückung der Phasenumwandlung) ergibt sich nach den Beziehungen (6) und (9):

$$\begin{aligned}\sigma_{s(110)} &= 1104 \text{ dyn/cm} \\ \sigma_{s(100)} &= 1602 \text{ dyn/cm}.\end{aligned}$$

Die (110)-Fläche hat nach dieser Berechnung also eine um etwa 30% geringere Oberflächenenergie als die (100)-Fläche. Bei der Berechnung nach FRIEDEL betrug der Unterschied nur etwa 10%.

Die angegebenen Werte entsprechen nun der Oberflächenenergie des Festkörpers am Schmelzpunkt. Für jede andere Temperatur läßt sich die Oberflächenenergie mit Hilfe der allgemeinen thermodynamischen Beziehung berechnen:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\Delta S.$$

Diese thermodynamische Beziehung auf die Oberflächenenergie übertragen, lautet:

$$\frac{\partial \sigma_s}{\partial T} = -\frac{\Delta S_s}{A_s}.$$

Daraus ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der (110)-Fläche des kubisch raumzentrierten Gitters $-0,15 \text{ dyn/cm} \cdot \text{grad}$ und der (100)-Fläche $-0,19 \text{ dyn/cm} \cdot \text{grad}$.

Abschließend zu den theoretischen Methoden ist zu sagen, daß die hier angeführten Beispiele zur Berechnung der Oberflächenenergie von Metallkristallen nur eine kleine Auswahl der in der Literatur vorhan-

denen Arbeiten über dieses Thema darstellen. Erwähnt seien noch die Arbeiten von R. FRICKE [20], D.M. LACHLAN [21] und K. HUANG und G. WYLLIE [22] sowie Arbeiten über die Berechnung der Oberflächenenergie von Ionenkristallen von M. BORN und O. STERN [23] und R. SHUTTLEWORTH [24].

C. Anomale Orientierungsabhängigkeit

Wie bereits mehrfach erwähnt, besitzt die dichtest besetzte Fläche eines Kristalls stets die kleinste, die am wenigsten besetzte Fläche dagegen die größte Oberflächenenergie. Beispielsweise ist bei einem kubisch raumzentrierten Kristall für die (110)-Fläche eine geringere Oberflächenenergie als für die (100)-Fläche zu erwarten. Jedoch zeigt sich unter gewissen

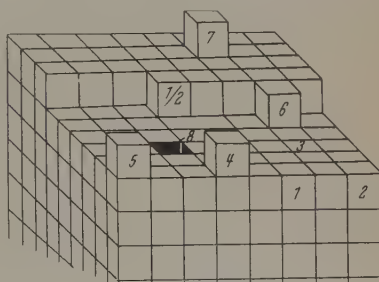


Abb. 5. „Halbkristallage“ nach STRANSKI in dem Modell eines einfachen kubischen Kristalls

Umständen auch eine Umkehr der theoretisch zu erwartenden Verhältnisse, indem gerade die Körner mit der (100)-Fläche an der Oberfläche am stärksten wachsen und andere Körner aufzehren. Dieser Effekt, der bei Texturuntersuchungen an Eisen-Silizium beobachtet wurde [25], spricht also für eine geringste Oberflächenenergie der (100)- und nicht der (110)-Fläche.

Ähnliche Diskrepanzen zwischen Theorie und Praxis ergeben sich auch für die Orientierungsabhängigkeit anderer Vorgänge, z.B. des Wachstums, der Auflösung, der Verdampfung oder der Oxydation von Kristallen.

Nach der Theorie von KOSSEL und STRANSKI ist die dichtest besetzte Fläche eines Kristalls nicht nur die Fläche geringster Oberflächenenergie, sondern auch die der geringsten Wachstums-, Auflösungs- und Verdampfungsgeschwindigkeit. Wachstum, Auflösung und Verdampfung erfolgen nach STRANSKI nur von den sog. „Halbkristallagen“ eines Kristalls. Eine solche „Halbkristallage“ ist die mit $1/2$ bezeichnete Atomlage in dem in Abb. 5 dargestellten Modell eines einfachen kubischen Kristalls.

Wie man leicht einsieht, besitzt ein Atom in „Halbkristallage“ nur die halbe Zahl der Bindungen an nächste Nachbarn, die es im Kristallinneren aufweist. Die „Halbkristallage“ ist deshalb als Start-situation für die obengenannten Vorgänge so begünstigt, weil die Aktivierungsenergie zum nächsten „Schritt“ in dieser Position am geringsten ist. Auf den dichtest besetzten Kristallflächen ist nun erstens die Zahl der „Halbkristallagen“ geringer anzunehmen und zweitens ist die Aktivierungsenergie von der „Halbkristallage“ zum nächsten „Schritt“ größer als auf den weniger dicht besetzten Flächen, so daß für die dichtest besetzten Flächen theoretisch die gering-

sten Wachstums-, Auflösungs- und Verdampfungs-geschwindigkeiten resultieren müßten.

ENGELL [26] hat die Orientierungsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von α -Eisen-Einkristallen in verschiedenen Elektrolyten untersucht und fand unabhängig von der Art des Elektrolyten eine um den Faktor 2 größere Auflösungsgeschwindigkeit der (110)- gegenüber der (100)-Fläche, also auch hier ein Ergebnis, daß dem theoretisch zu erwartenden gerade entgegengesetzt ist. Ähnliche Beispiele lassen sich sowohl für den Wachstums- als auch für den Verdampfungsvorgang finden.

Die Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen ist im Bereich dünner Oxydschichten ebenfalls orientierungsabhängig. Nach K. M. CARLSEN [27] und D. A. VERMILYEA [28] könnte die Orientierungsabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit darauf zurückgeführt werden, daß der Übertritt eines Metallatoms in das Oxydgitter wahrscheinlich die zeitbestimmende Teilreaktion des Oxydationsvorganges im Bereich dünner Oxydschichten darstellt. Nach Erreichen einer gewissen Oxydschichtdicke ist die Diffusion der Metallionen durch die Schicht zur Phasengrenze Oxyd/Sauerstoff zeitbestimmend, und die Oxydationsgeschwindigkeit wird unabhängig von der Orientierung der Metallunterlage. Für den Fall der orientierungsabhängigen Oxydation kann man sich vorstellen, daß der für die Oxydationsgeschwindigkeit vermutlich zeitbestimmende Übergang eines Atoms vom Metall in das Oxyd ebenfalls von „Halbkristallagen“ erfolgt und damit für die Oxydationsgeschwindigkeit die gleichen Überlegungen gelten, die für die Wachstums-, Auflösungs- und Verdampfungs-geschwindigkeit angestellt wurden, d.h. die dichtest besetzte Kristallfläche müßte auch die geringste Oxydationsgeschwindigkeit aufweisen.

In einer Arbeit von RHODIN [29] über die Oxydation von Kupfer (kubisch flächenzentriert) im Temperaturbereich -193 bis $+50^\circ\text{C}$ wird tatsächlich eine abnehmende Oxydationsgeschwindigkeit in der Reihenfolge (100)-, (110)-, (111)-Fläche, also in Richtung zur dichtest besetzten Fläche (111), festgestellt. Hier liegt ein Fall vor, bei dem Theorie und Praxis der Orientierungsabhängigkeit übereinstimmen. YOUNG [30] findet dagegen bei der Oxydation von Kupfer im Temperaturbereich 70 bis 178°C , daß sowohl die (110)- als auch die (311)-Fläche langsamer oxydieren als die (111)-Fläche. Für die (100)-Fläche wird in beiden Arbeiten übereinstimmend die größte Oxydationsgeschwindigkeit gemessen. YOUNG gibt an, daß die (110)-Fläche im kubisch flächenzentrierten Gitter sehr zur Adsorption von Verunreinigungen gasförmiger oder anderer Art neigt. Da durch Adsorption zusätzliche nächste Nachbarn geschaffen werden, die Flächen mit adsorbierten Verunreinigungen also wie dichter besetzte Flächen wirken, kann man sich vorstellen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit solcher Flächen abnehmen und je nach der adsorbierten Verunreinigungsmenge sogar unter die Oxydationsgeschwindigkeit der dichtest besetzten Fläche absinken kann.

Adsorption scheint überhaupt der Grund zu sein für die in bezug auf die Orientierungsabhängigkeit beobachtete Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis. Es läßt sich praktisch keine wirklich adsorptionsfreie Metalloberfläche herstellen. Durch Adsorption wird

sowohl die Oberflächenenergie abnehmen, als auch die Differenz zwischen den Oberflächenenergien einzelner Kristallflächen verwischt werden. Die Atome auf Flächen geringer Besetzung, also auf Flächen großer Oberflächenenergie, werden wegen ihrer geringeren Zahl der Bindungen an nächste Nachbarn, ihrer sozusagen „freien Valenzen“ also, besonders adsorptionsfreudig sein und aus diesem Grunde unter Umständen Abnahmen ihrer Oberflächenenergie erfahren, die letztere unter den Wert der dichtest besetzten Fläche absinken läßt.

Deswegen werden theoretisch berechnete Differenzen der Oberflächenenergien verschiedener Kristallflächen stets beträchtlich größer sein als die auf experimentellem Wege ermittelten, die durch Adsorptionsvorgänge zwangsläufig nivelliert worden sind.

Zusammenfassung

Die bekanntesten experimentellen Methoden zur Oberflächenenergiebestimmung von Metallkristallen werden beschrieben und ihre Schwächen aufgezeigt.

Theoretische Berechnungen der Oberflächenenergie nach FRIEDEL sowie SKAPSKI werden als Beispiele für die in der Literatur recht zahlreich vertretenen Berechnungsversuche wiedergegeben. Unter Anwendung der dort abgeleiteten Beziehungen wird die Oberflächenenergie der (110)- und der (100)-Fläche aluminiumhaltigen Eisens (kubisch raumzentriert) berechnet.

Abschließend wird auf die Diskrepanz hingewiesen, die sich bezüglich der Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenenergie zwischen Theorie und Praxis ergibt.

Literatur: [1] SAWAI, I., u. M. NISHIDA: Z. anorg. allg. Chem. **190**, 375 (1930). — [2] TAMMANN, G., und W. BOEHME: Ann. Phys., Lpz. **12**, 820 (1932). — [3] ALEXANDER, B. H., R. BALUFFI, M. H. DAWSON, H. P. KLING und F. D. ROSSI: Zit. bei W. T. READ, Pocono Conference on Crystal Imperfections and Grain Boundaries, US. National Research Council. — [4] BUTTNER, F. H., H. UDIN und J. WULFF: Trans. AIME **191**, 1206 (1951). — [5] UDIN, H., A. J. SHALER und J. WULFF: Trans. AIME **185**, 196 (1949). — [6] FUNK, E. R., H. UDIN und J. WULFF: Trans. AIME **191**, 1209 (1951). — [7] SEARS, G. W.: J. Appl. Phys. **21**, 721 (1950). — [8] FULLMAN, R. L.: J. Appl. Phys. **22**, 448 (1951). — [9] BAILEY, G. L. J., u. H. C. WATKINS: Proc. Phys. Soc. B **63**, 350 (1950). — [10] GREENOUGH, A. P., and R. KING: J. Inst. Met. **79**, 415 (1951). — [11] MULLINS, W. W.: Acta met. **6**, 414 (1958). — [12] MOORE, A. J. M.: Acta met. **6**, 293 (1958). — [12*] ALEXANDER, B. H., M. H. DAWSON und H. P. KLING: J. Appl. Phys. **22**, 439 (1951). — [13] UDIN, H.: Trans. AIME **191**, 63 (1951). — [14] FISHER, I. C., u. C. G. DUNN: Vortrag „Surface and Interfacial Tensions of Single Phase Solids“, veröffentlicht: Pocono Conference on Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York und London: John Wiley & Sons 1952. — [15] VLACK, L. H. VAN: Trans. AIME **191**, 251 (1951). — [16] FRIEDEL, J., B. D. CULLITY und C. CRUSSARD: Acta met. **1**, 79 (1953). — [17] MOTT, N. F., und H. JONES: Theory of Metals and Alloys, p. 23, 1936. — [18] SKAPSKI, A. S.: Acta met. **4**, 576 (1956). — [19] TURNBULL, D.: J. Chem. Phys. **18**, 768 (1950). — [20] FRICKE, R.: J. Phys. Chem., Abt. B **52**, 284 (1942). — [21] LACHLAN, D. M.: Acta met. **5**, 111 (1957). — [22] HUANG, K., and G. WYLIE: Proc. Phys. Soc. A **62**, 180 (1949). — [23] BOHN, M., u. O. STERN: S.-B. preuss. Akad. Wiss. H. 48, 901 (1919). — [24] SHUTTLEWORTH, R.: Proc. Phys. Soc. A **62**, 167 (1949). — [25] DETERT, K.: Acta met. **7** (1959) (im Druck). — [26] ENGELL, H.-J.: Arch. Eisenhüttenw. **26**, 393 (1955). — [27] CARLSEN, K. M.: Acta met. **5**, 58 (1957). — [28] VERMILYEA, D. A.: Acta met. **5**, 492 (1957). — [29] RHODIN, T. N., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5102 (1950). — [30] YOUNG JR., F. W., J. V. CATHOART u. A. T. GWATHMEY: Acta met. **4**, 145 (1956).

Dr. IRMTRAUD PFEIFFER,
Vacuumschmelze AG., Hanau a. M.

Verzeichnis der Originalarbeiten und der zusammenfassenden Berichte geordnet nach Sachgebieten

1. Mechanik

1.1. Längen- und Zeitmessung

- SCHIEBE, A. †, U. ADELSBERGER, G. BECKER, G. OHL und R. SÜSS: Über die Quarzuhrengruppe der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und Vergleichsmessungen gegenüber Atomnormalen. 352
- STILLE, U.: Länge und Zeit im Aufgabenbereich der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB). 316
- WAGNER, K.: Maßänderungen als Nachwirkung der Kaltbearbeitung. 174

1.2. Vakuumtechnik

- DUTT, P.K., und S.K. MUKHERJEE: Investigations on the working of a Paladium-Pirani gauge. 470
- KIRCHNER, F.: Über die Strömung im Hochvakuum („Knudsen-Molekularströmung“) unter dem Einfluß von Adsorption und Absorption. 167
- STROSCHE, H.: Eine einfache Dosiereinrichtung beim Vakuumbedampfen. 441
- STROTZER, G.: Über die elektrische Aufzehrung von Gasen im Druckbereich des Hochvakuums (II). 223

1.3. Elastizität und Plastizität

- ARNOLD, R.: Elastische Eigenschaften von Kunstgraphit. 179
- KOPPELMANN, J., und G. LANDWEHR: Über die elastischen Konstanten von Germanium unter allseitigem Druck bis zu 12000 kp/cm². 164
- MÖNCH, E., und Th. HAUTMANN: Untersuchung einiger Kunststoffstoffe auf ihre Eignung als photoplastisches Modellmaterial. 35

1.4. Akustik und Ultraschall

- GÜNTHER, P., E. HEIM und G. EICHKORN: Phasenkorrelation von Schallwechseldruck und Sonolumineszenz. 274
- KRAUSE, R.: Schalluntersuchung an Grenzflächen zwischen festen und flüssigen Körpern. 149
- MEYER, E., und H. KUTTRUFF: Zur Phasenbeziehung zwischen Sonolumineszenz und Kavitationsvorgang bei periodischer Anregung. 325

2. Wärme

- HELLWEGE, K.-H., W. KNAPPE und V. SEMJONOW: Quasistationäre Messung der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit an Kunststoffen. 285
- KOEPE, W.: Über den Thomson-Joule-Effekt von Gasen und Gasgemischen. II. 432
- KROEBEL, W., und K. VANSELOW: Die Registrierung der Feinstruktur der Wärmestrahlung des menschlichen Körpers. 19
- SENFLEBEN, H., und P. SCHNABEL: Der Wärmeübergang zwischen konzentrischen Zylindern in Flüssigkeiten und Gasen. 428
- SIZMANN, R., und H. WENZL: Die kalorimetrische Bestimmung der gespeicherten Energie in kaltbearbeiteten Kupferdrähten. 362

3. Elektrizität und Magnetismus

3.1. Meß- und Verstärkertechnik

- BECKMANN, W.: Doppelgegentaktmodulator mit Elektronenröhren. 89
- KLEVER, H.: Ein neuartiger Vielkanaldiskriminator und seine Anwendung bei der Bestimmung der differentiellen β - γ -Winkelkorrelation von Rb⁸⁶. 81
- WEINHARDT, K.: Über die Stabilität photoelektrischer Magnetstromregler. 403

3.2. Elektrostatik

- EYRICH, W.: Über eine Neukonstruktion des Ionenrohrs für einen Drucktank-Van de Graaff-Generator. 212
- MIELKE, H.: Über die Abhängigkeit der statischen Durchbruchspannung vom Kathodenmaterial (Wasserstoff; $p \approx 500$ Torr, $d = 1$ cm). 111

3.3. Spannungsquellen

- EEBERHAGEN, A., R. JAECKEL und F. STRIER: Messung von Kontaktpotentialänderungen bei Gadsorption an Metalloberflächen bei konstanter Kapazität des Meßkondensators. 131
- STENZEL, R., und H. HELKE: Hochkonstante Gleich- und Wechselspannungsquellen mittlerer Spannungen. Teil II. 443

3.4. Dielektrische und magnetische Eigenschaften der Stoffe

- GEMANT, A.: Elektronegative Gase in hohlraumhaltigen Dielektriken. 213
- GIESEKE, W.: Beitrag zur Klärung des Diffusionsnachwirkungsvorganges bei Ferriten mit zwei- und dreiwertigem Mangan. 91
- HELVIG, G.: Lanosterin, ein organisches, nichtlineares Dielektrikum. 255
- KÖHLER, D.: Die Elektronendiffusions-Nachwirkung in über-sinterten hochpermeablen Ferriten. 103
- KIENLIN, A. v.: Das Verhalten einzelner stabilisierter Blochwände bei Magnetisierungszyklen. 118
- KRAWINKEL, G. H.: Über eine Erscheinung kontinuierlicher Strömung eines flüssigen, polaren Dielektrikums im inhomogenen elektrischen Feld. 305
- METZDORF, W.: Eine Beziehung zwischen magnetischen Nachwirkungs- und Hystereseverlusten bei Ferriten. 95
- RABL, H.: Ein Resonanzphänomen bei magnetgetemperten Perminvarferriten. 57
- STRAUBEL, H.: Die Anwendung des Curie-Punktes von Ferriten zur Temperaturregelung. 172
- SUJAK, B.: Leuchtadimpulse im offenen Luft-Spitzenzähler während der Bewegung einer dielektrischen Oberfläche. 216
- TREY, F.: Möglichkeit und Grenzen der elektromagnetischen Orientierung von Bohrkernen. 169
- WILDE, H., und H. GIERKE: Die Messung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Barkhausensprünge in einem Ferromagnetikum. 339

3.5. Elektrizitätsleitung in festen Körpern, Halbleiter

- DIETRICH, I., und M. HONRATH-BARKHAUSEN: Zur Bildung widerstandserhöhender Beläge organischen Ursprungs auf elektrischen Kontakten. 399
- DORENDORF, H.: Über Untersuchungen an pn -Übergängen im Germanium mit verschiedener Dichte der Rekombinationszentren. 162
- GÖDDECKE, H.: Elektrische und thermische Relaxationserscheinungen an strombelasteten metallischen Leitern. 143
- GÖTZBERGER, A.: Die Spannungsabhängigkeit der Sperrströme bei legierten Transistoren. 6
- GROSCHWITZ, E., und R. EBHARDT: Zur Theorie der Inversionsschichten an Halbleiteroberflächen. 9
- GROSCHWITZ, E., und R. EBHARDT: Zur Theorie der Oberflächenströme an Halbleiteroberflächen. 296
- GROSCHWITZ, E., und R. EBHARDT: Die effektive Kontaktfläche von Spitzenkristallgleichrichtern. 342
- KELLER, W.: Messung des spezifischen Widerstandes von Halbleiterkristallen mit Hochfrequenz. 346
- KELLER, W.: Messung der Trägerlebensdauer in Siliziumkristallen mit Hochfrequenz. 351
- KÖNIG, F.: Die Trägheit von Selensperrschicht-Photoelementen. 418

- RAETHER, S.: Elektronenleitung und Grobstruktur anodisch gebildeter Aluminiumoxydschichten. 456
- RICHTER, H., und E. SCHNEIDER: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit amorpher Germanium-Aufdampfschichten. 277
- STÖCKMANN, F.: Physik und Anwendungen der Photoleitung. 68

3.6. Exoelektronen-Emission

- SCHAAFFS, W.: Beitrag zum Problem der Exoelektronenemission bei Metallen. 220

3.7. Elektrizitätsleitung in Gasen

- KÖHRMANN, W.: Die zeitliche Entwicklung der Townsend-Entladung unter dem Einfluß der Raumladung. 414
- MIELKE, H.: Der zeitliche Stromanstieg bei der statischen Durchbruchspannung in Luft, Wasserstoff und Sauerstoff. 409
- SCHIRMER, H.: Die Temperatur der Xenon-Hochdruck-Kurzbogenentladung. 357
- SCHLUMBOHM, H.: Elektronen-Stoßionisierungskoeffizient (α) für organische Dämpfe und Sauerstoff (aus der Trägerstatistik von Elektronenlawinen). 156
- WITKOWSKI, S.: Das Wenden des Hochstromkohlebogens. 135

3.8. Elektromagnetische Wellen

- DEUTSCH, J., und P. THUST: Breitbandabsorber für elektromagnetische Wellen. 453
- MEZGER, P. G.: Die thermische Radiostrahlung des Erdbodens und der Atmosphäre bei 1420 MHz und ihr Einfluß auf das Antennenrauschen. 41
- MEYER, E., H. KUTTRUFF und H. SEVERIN: Experimentelle Bestimmung des Radar-Streuquerschnittes zylindrischer Metallkörper. 1
- KÖNIG, H.: Atmospherics geringster Frequenzen. 264
- POTTEL, R.: Über die Erhöhung der Frequenzbandbreite dünner „ $\lambda/4$ -Schicht“-Absorber für elektromagnetische Zentimeterwellen. 46
- SCHMITT, H. J.: Mehrschichten-Absorber für elektromagnetische Wellen. 335
- SCHUMANN, W. O.: Über hydromagnetische Wellen in Plasmen. 259
- SCHUMANN, W. O.: Über die „Backward Wave“ im metallischen Hohlleiter, der mit längsmagnetisiertem Plasma gefüllt ist. 333

4. Optik

4.1. Spektroskopie

- BECKMANN, L., E. FUNCK und R. MECKE: Energiebegrenzte Auflösung von Spektrometern für das mittlere und ferne Infrarot. 207
- CALKER, J. VAN, und H. BRAUNISCH: Untersuchungen über Änderungen der Intensitätsverhältnisse in den Spektren von Kupfer-Zinklegierungen beim Hinzufügen dritter Legierungspartner. 247
- HEINTZ, W.: Untersuchung des hochfrequenten Spektrums periodischer Entladungen. 51
- PRUGGER, H., und W. ULMER: Messung rasch veränderlicher Sauerstoffgehalte in Gasgemischen durch die Absorptionsspektroskopie im Schumann-Gebiet. 467

4.2. Interferenzoptik

- PFFENDE, E.: Sichtbarmachung der Knotenlinien und Messung der Amplituden an schwingenden Metallplatten mit Hilfe des Interferenzmikroskops. 464

- PORSCHKE, H.: Untersuchungen an optischen Reflexions-Interferenzfiltern im nahen Ultrarot. 382

4.3. Physiologische Optik

- KROEBEL, W., und G. MOLL: Untersuchungen über den Ersatz der subjektiven Bildgütebeurteilung durch ein physikalisches Kriterium. 27

4.4. Photographie

- FRIESER, H., E. KLEIN und E. ZEITLER: Das Verhalten photographischer Schichten bei Elektronenbestrahlung (II). 190
- HÜBNER, H.-J., und H. OHZU: Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Δ -Transformation. 460

4.5. Röntgenstrahlen

- HESS, B.: Röntgenelement. 449
- HOEFT, J.: Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der Brennweitenformel für die Lochblendenlinse. 380
- HOSEMANN, R., und J. HOEFT: Ein neues Elektrodensystem für eine Röntgenröhre mit punktförmigem Brennfleck. 365
- PEISL, H., und W. WAIDELICH: Tieftemperaturkammer für Feinstrukturuntersuchungen mit Zahlrohrgoniometern. 474
- PFFISTER, H.: Messung der Intensität von Röntgenbeugungsreflexen mit Hilfe eines GaAs-Sperrschichtelements. 290
- RAJEWSKY, B., und K. HEUSS: Eine 5 kW-Röntgenröhre mit zylinderförmiger Anode. 147
- REISS, K. H.: Die physikalischen Grenzen der Beseitigung von Röntgenstreustrahlen durch Rasterblenden. 184
- SPIEGLER, G.: Quantitative Bedeutung des Röntgen-Schatens. 65

4.6. Korpuskularoptik, Massenspektroskopie

- ARDENNE, M. v.: Fortschritte in der Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie vielatomiger Moleküle. 121
- BAS, E. B., und F. GAYDOU: Über eine Fernfokus-Elektronenkanone und ihre Anwendungen. 370
- NOVEN, H., und F. LENZ: Theoretische Untersuchungen über die Bildfehler in Elektronenbeugungsbildern. 375
- SCHAAFFS, W., und M. STREICH: Abbildung von Gasströmungen mit Elektronenblitzen. 188
- TRETNER, W.: Ein Massenspektroskop für die Hochvakuumtechnik. 395

5. Kernphysik

- BALL, W., und K. H. LAUTERJUNG: Über einen Detektor für schnelle Neutronen. 245
- RIEHL, N., und R. SIZMANN: Erzeugung extrem hoher Gitterdefekt-Konzentrationen bei Bestrahlung von Festkörpern in Reaktoren. 202

6. Verschiedenes

- ASSELMAYER, F., und H. RIEDEL: Resistenz von polierten Steinsalzflächen gegen Wasserdampf. 114
- PAETZOLD, H. K.: Die Erforschung der terrestrischen Exosphäre. 234
- PFFEFFER, I.: Über Oberflächenenergien von Metallkristallen. 477
- SCHAAFFS, W.: Beobachtungen an elektrischen Drahtexplosionen. 63

7. Personalien

- JOOS, G.: Jonathan Zenneck. 161
- MEISSNER, W.: Georg Joos. 201
- MEISSNER, W.: Zum 80. Geburtstag Max von Laues. 369

Autorenverzeichnis

(A) bedeutet Originalarbeit. (Ber) zusammenfassender Bericht. (Pers) Persönliches

Adelsberger, U.	352 (A)	Joos, G.	161 (Pers)	Raether, S.	456 (A)
Ardenne, M. v.	121 (A)	Keller, W.	346 (A)	Rajewsky, B.	147 (A)
Arnold, R.	179 (A)	Keller, W.	351 (A)	Reiss, K. H.	184 (A)
Asselmeyer, F.	114 (A)	Kienlin, A. v.	118 (A)	Richter, H.	277 (A)
Ball, W.	245 (A)	Kirchner, F.	167 (A)	Riedel, H.	144 (A)
Bas, E. B.	370 (A)	Klein, E.	190 (Ber)	Riehl, N.	202 (A)
Becker, G.	352 (A)	Klewer, H.	81 (A)	Schaaffs, W.	63 (A)
Beckmann, L.	207 (A)	Knappe, W.	285 (A)	Schaaffs, W.	188 (A)
Beckmann, W.	89 (A)	Köhler, D.	103 (A)	Schaaffs, W.	220 (A)
Braunisch, H.	247 (A)	Köhrmann, W.	414 (A)	Scheibe, A.	352 (A)
Calker, J. van	247 (A)	König, F.	418 (A)	Schirmer, H.	357 (A)
Dietrich, I.	399 (A)	König, H.	264 (A)	Schlumbohm, H.	156 (A)
Deutsch, J.	453 (A)	Koepe, W.	432 (A)	Schmitt, H. J.	335 (A)
Dorendorf, H.	162 (A)	Koppelman, J.	164 (A)	Schnabel, P.	428 (A)
Dutt, P. K.	470 (A)	Krause, R.	149 (A)	Schneider, E.	277 (A)
Eberhagen, A.	131 (A)	Krawinkel, G. H.	305 (A)	Schumann, W. O.	259 (A)
Ebhardt, R.	9 (A)	Kroebe, W.	19 (A)	Schumann, W. O.	333 (A)
Ebhardt, R.	296 (A)	Kroebe, W.	27 (A)	Semjonow, V.	285 (A)
Ebhardt, R.	342 (A)	Kuttruff, H.	1 (A)	Senfleben, H.	428 (A)
Eichkorn, G.	274 (A)	Kuttruff, H.	325 (A)	Severin, H.	1 (A)
Eyrich, W.	212 (A)	Landwehr, G.	164 (A)	Sizmann, R.	202 (A)
Frieser, H.	190 (Ber)	Lauterjung, K. H.	245 (A)	Sizmann, R.	362 (A)
Funck, E.	207 (A)	Lenz, F.	375 (A)	Spiegler, G.	65 (A)
Gaydou, F.	370 (A)	Mecke, R.	207 (A)	Süss, R.	352 (A)
Gemant, A.	213 (A)	Meißner, W.	201 (Pers)	Sujak, B.	216 (A)
Gieseke, W.	91 (A)	Meißner, W.	369 (Pers)	Stenzel, R.	443 (Ber)
Girke, H.	339 (A)	Metzdorf, W.	95 (A)	Stille, U.	316 (Ber)
Göddecke, H.	143 (A)	Meyer, E.	1 (A)	Stöckmann, F.	68 (Ber)
Götzberger, A.	6 (A)	Meyer, E.	325 (A)	Straubel, H.	172 (A)
Groschwitz, E.	9 (A)	Mezger, P. G.	41 (A)	Streich, M.	188 (A)
Groschwitz, E.	296 (A)	Mielke, H.	111 (A)	Strier, F.	131 (A)
Groschwitz, E.	342 (A)	Mielke, H.	409 (A)	Strosche, H.	441 (A)
Günther, P.	274 (A)	Mönch, E.	35 (A)	Strotzer, G.	223 (A)
Hautmann, Th.	35 (A)	Moll, G.	27 (A)	Thust, P.	453 (A)
Heim, E.	274 (A)	Mukherjee, S. K.	470 (A)	Tretner, W.	395 (A)
Heintz, W.	51 (A)	Noven, H.	375 (A)	Trey, F.	169 (A)
Helke, H.	443 (Ber)	Ohl, G.	352 (A)	Vanselow, K.	19 (A)
Hellwege, K.-H.	285 (A)	Ohzu, H.	460 (A)	Ulmer, W.	467 (A)
Helwig, G.	255 (A)	Paezold, H. K.	234 (Ber)	Wagner, K.	174 (A)
Hess, B.	449 (A)	Peisl, H.	474 (A)	Waidelich, W.	474 (A)
Heuss, K.	147 (A)	Pfeiffer, I.	477 (Ber)	Weinhardt, K.	403 (A)
Hoeft, J.	365 (A)	Pfende, E.	464 (A)	Wenzl, H.	362 (A)
Hoeft, J.	380 (A)	Pfister, H.	290 (A)	Wilde, H.	339 (A)
Hosemann, R.	365 (A)	Porsche, H.	382 (A)	Wittkowski, S.	135 (A)
Honrath, Barkhausen, M.	399 (A)	Pottel, R.	46 (A)	Zeitler, E.	190 (Ber)
Hübner, H.-J.	460 (A)	Prugger, H.	467 (A)		
Jaackel, R.	131 (A)	Rabl, H.	57 (A)		

Verzeichnis der Buchbesprechungen

(Die Namen der Rezensenten sind in Klammern gesetzt)

- ARENDT, P. R.: Reaktortechnik. (Pollermann.) S. 284
- AUWÄRTER, M.: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten. (Waidelich.) S. 120
- BRANCHARD, C. H., C. R. BURNETT, R. G. STONER and R. L. WEBER: Introduction to modern physics. (Joos.) S. 200
- Control of Nuclear Reactors and Power Plants. Herausgegeben von M. A. SCHULTZ. (Maier-Leibnitz.) S. 324
- Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. Herausgegeben von H. SIMON und R. SUHRMANN. (Waidelich.) S. 368
- EHRINGHAUS, A.: Das Mikroskop. (Joos.) S. 324
- FRAUENFELDER, P., u. A. HUBER: Einführung in die Physik. Bd. 2: Elektrizitätslehre, Wellenlehre, Akustik, Optik. (Waidelich.) S. 243
- Halbleiter und Phosphore. Herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER. (Haug.) S. 367
- Halbleiterprobleme. Herausgegeben von W. SCHOTTKY. (Haug.) S. 408
- Handbuch der Physik. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Bd. 5/1: Prinzipien der Quantentheorie. (Fick.) S. 448. Bd. 7/1 und 7/2: Kristallphysik (Waidelich.) S. 159. Bd. 17: Dielektrika. (Lutze.) S. 367. Bd. 30: Röntgenstrahlen. (Waidelich.) S. 448. Bd. 32: Strukturforschung. (Waidelich.) S. 284. Bd. 37/1: Atome III — Moleküle I (Joos.) S. 284. Bd. 40: Kernreaktionen I. (Maier-Leibnitz.) S. 199. Bd. 45: Instrumentelle Hilfsmittel der Kernphysik II. (Maier-Leibnitz.) S. 244
- HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher. Bd. 1: Grundlagen. (Waidelich.) S. 408
- HÜBNER, E.: Technische Schwingungslehre in ihren Grundlagen. (Stefaniak.) S. 40
- Jenaer Jahrbuch 1957. (Joos.) S. 244
- Jenaer Jahrbuch 1958. Teil 1. (Joos.) S. 284
- Joos, G., u. E. SCHOPPER: Grundriß der Photographie und ihrer Anwendungen besonders in der Atomphysik. (Frieser.) S. 324
- KULP, M.: Elektronenröhren und ihre Schaltungen. (Bösnecker.) S. 160
- MACKE, W.: Wellen. Ein Lehrbuch der theoretischen Physik. (Hettner.) S. 39
- Messen und Regeln in der Chemischen Technik. Herausgegeben von J. HENGSTENBERG, B. STURM und O. WINKLER (Patat.) S. 244
- NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. (Waidelich.) S. 368
- Nuclear Engineering. Herausgegeben von CH. F. BONILLA. (Maier-Leibnitz.) S. 160
- Photographie Corpusculaire. Herausgegeben von P. CÜER. (Frieser.) S. 407
- PIRANI, M., u. J. FISCHER: Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik. (Heinhold.) S. 243
- POLLERMANN, M.: Bauelemente der physikalischen Technik. (Brand.) S. 324
- Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung. (Sizmann.) S. 408
- RAUTENFELD, F. v.: Impulsfreie elektrische Rückstrahlerverfahren. (Bösnecker.) S. 448
- Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (Joos.) S. 160
- Safe Handling of Radioisotopes. (Sizmann.) S. 448
- SAGEL, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP. (Waidelich.) S. 199
- SAGEL, K.: Tabellen zur Röntgen-Emission- und Absorptions-Analyse. Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP. (Waidelich.) S. 407
- SAUER, R.: Anfangswertprobleme bei partiellen Differentialgleichungen. (Albrecht.) S. 159
- Technisch-Wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft. Bd. 7: Herausgegeben von W. MEYER. (Hanle.) S. 407
- Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Band 2 des Handbuchs der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von F. HECHT und W. ZACHERL. (Sizmann.) S. 40
- VOGT, E.: Physikalische Eigenschaften der Metalle. Bd. 1: Metallelektronentheorie, thermisch-elastisches Verhalten, Magnetismus. (Joos.) S. 159
- WEIZEL, W.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Bd. 2: Struktur der Materie. (Hettner.) S. 200
- WESTPHAL, W. H.: Physikalisches Praktikum. (Schindler.) S. 368
- WOOSTER, W. A.: Experimentelle Kristallphysik. (Joos.) S. 367
- ZURMÜHL, R.: Matrizen. (Joos.) S. 368